

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    2 月    6 日  
Date of Application:

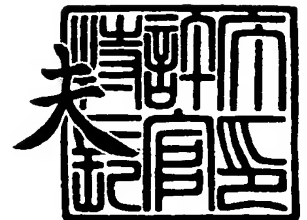
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 2 9 7 8 0  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 0 2 9 7 8 0 ]

出      願      人                      富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 2 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04756

【提出日】 平成15年 2月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/498

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 大関 智之

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 御船 博幸

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 渡辺 克之

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 奥津 栄一

【特許出願人】

    【識別番号】 000005201

    【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100079049

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 中島 淳

    【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱現像感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤およびバインダーを少なくとも含有する熱現像感光材料において、ハロゲン化銀への吸着基と還元基を有する化合物またはその前駆体を含有し、該非感光性有機銀塩のべヘン酸銀含有率が30モル%以上80モル%未満であり、かつ該バインダーのT<sub>g</sub>が45℃以上であることを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項 2】 前記感光性ハロゲン化銀の沃化銀含有率が5モル%以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 3】 前記感光性ハロゲン化銀の沃化銀含有率が30モル%以上であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 4】 前記感光性ハロゲン化銀の沃化銀含有率が70モル%以上であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 3 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 5】 前記感光性ハロゲン化銀の沃化銀含有率が90モル%以上であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 4 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 6】 前記感光性ハロゲン化銀の平均粒子サイズが5 nm以上80 nm以下であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 5 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 7】 前記感光性ハロゲン化銀の粒子サイズが10 nm以上55 nm以下であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 6 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 8】 前記バインダーが、ポリビニルブチラールを50質量%以上含有することを特徴とする請求項 1 ～請求項 7 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は熱現像感光材料に関するものであり、特に感度が高くカブリが低い暗



熱画像保存性が良好な熱現像感光材料に関するものである。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

近年、医療分野や印刷製版分野において環境保全、省スペースの観点から写真現像処理のドライ化が強く望まれている。これらの分野では、デジタル化が進展し、画像情報をコンピューターに取り込み、保存、そして必要な場合には加工し、通信によって必要な場所で、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより感光材料に出力し、現像して画像をその場で作成するシステムが急速に広がってきている。感光材料としては、高い照度のレーザー露光で記録することができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することが必要とされている。このようなデジタル・イメージング記録材料としては、インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像のように診断能力を決定する画質（鮮鋭度、粒状性、階調、色調）の点、記録スピード（感度）の点で、不満足であり、従来の湿式現像の医療用銀塩フィルムを代替できるレベルに到達していない。

#### 【0003】

一方、有機銀塩を利用した熱画像形成システムが知られている。（例えば、特許文献1，2，非特許文献1参照。）熱現像感光材料は、一般に、感光性ハロゲン化銀、還元剤、還元可能な銀塩（例、有機銀塩）、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した画像形成層を有している。

#### 【0004】

熱現像感光材料は、画像露光後、高温（例えば80℃以上）に加熱し、ハロゲン化銀あるいは還元可能な銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。その結果、露光領域に黒色の銀画像が形成される。熱現像感光材料は、特許文献をはじめとする多くの文献に開示されている（例えば、特許文献3，4参照。）。

## 【0005】

一方、レーザー光としては、ガスレーザー ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{He-Ne}$ ,  $\text{He-Cd}$ )、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが一般に用いられている。半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いられている。発光波長域も青領域から赤外領域まで幅広い波長領域のレーザーが用いられている。中でも、赤外半導体レーザーは、安価で安定した発光が得られることから特にコンパクトで操作性が良く、手軽に設置場所を選ばないレーザー画像出力システムの設計に適している。熱現像感光材料としてはそのために赤外感光性が要求される。赤外感度を高めるための努力が種々なされてきた。しかしながら、赤外分光増感は一般的には不安定で感光材料の保存中に分解して感度が低下する問題を有しており、高感度化とともにその保存安定性の改良が求められてきた。

## 【0006】

近年、青色半導体レーザーが開発され、高精細の画像記録が可能になり、記録密度の増加、および長寿命で安定した出力が得られることから、今後需要が拡大し、それに対応した熱現像画像記録材料が求められた。

## 【0007】

この様な有機銀塩を利用した画像形成システムは、定着工程がないため現像処理後の画像保存性、特に光が当たったときのプリントアウトの悪化が大きな問題であった。このプリントアウトを改良する手段として有機銀塩をコンバージョンすることによって形成したヨウ化銀を利用する方法が特許文献に開示されている（例えば、特許文献5，6参照。）。その他にもヨウ化銀を用いた例があるが、いずれも十分な感度・かぶりレベルを達成できておらず、ほとんどは実用には供されることはなかった（例えば、特許文献7，8参照。）。

## 【0008】

有機銀塩を利用した熱現像感光材料において画像記録スピードを高めるために感度を高くすることが望まれている。更に診断能を高めるためにかぶりを少なくすることが重要で、そして熱現像処理後の暗熱画像安定性が良好であることが従来の湿式現像の医療用銀塩フィルムを代替するために要求される。

## 【0009】

**【特許文献 1】**

米国特許第 3 1 5 2 9 0 4 号公報

**【特許文献 2】**

米国特許第 3 4 5 7 0 7 5 号公報

**【特許文献 3】**

米国特許第 2 9 1 0 3 7 7 号公報

**【特許文献 4】**

特公昭第 4 3 - 4 9 2 4 号公報

**【特許文献 5】**

米国特許第 6 1 4 3 4 8 8 号公報

**【特許文献 6】**

E P 0 9 2 2 9 9 5 号公報

**【特許文献 7】**

特公昭第 5 8 - 1 1 8 6 3 9 号公報

**【特許文献 8】**

米国特許第 6 2 7 4 2 9 7 号公報

**【非特許文献 1】**

D. クロスタベール (K l o s t e r b o e r) 著、「熱によって処理される銀システム (T h e r m a l l y P r o c e s s e d S i l v e r S y s t e m s)」(イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ (I m a g i n g P r o c e s s e s a n d M a t e r i a l s) N e b l e t t e 第 8 版、スタージ (S t u r g e)、V. ウォールワース (W a l w o r t h)、A. シェップ (S h e p p) 編集、第 9 章、第 2 7 9 項、1 9 8 9 年)

**【0010】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明の課題は、従来の熱現像感光材料の感度を高くして、かぶりを低くして、熱現像処理後の暗熱画像保存性を改良することである。

**【0011】****【課題を解決するための手段】**

本発明者らは上記課題が下記的手段によって達成されることを見出した。

(1) 支持体上に、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤およびバインダーを少なくとも含有する熱現像感光材料において、ハロゲン化銀への吸着基と還元基を有する化合物またはその前駆体を含有し、該非感光性有機銀塩のベヘン酸銀含有率が30モル%以上80モル%未満であり、かつ該バインダーのT<sub>g</sub>が45℃以上であることを特徴とする熱現像感光材料。

(2) 前記感光性ハロゲン化銀の沃化銀含有率が5モル%以上であることを特徴とする(1)に記載の熱現像感光材料。

(3) 前記感光性ハロゲン化銀の沃化銀含有率が30モル%以上であることを特徴とする(1)または(2)に記載の熱現像感光材料。

(4) 前記感光性ハロゲン化銀の沃化銀含有率が70モル%以上であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(5) 前記感光性ハロゲン化銀の沃化銀含有率が90モル%以上であることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(6) 前記感光性ハロゲン化銀の平均粒子サイズが5nm以上80nm以下であることを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(7) 前記感光性ハロゲン化銀の粒子サイズが10nm以上55nm以下であることを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(8) 前記バインダーが、ポリビニルブチラールを50質量%以上含有することを特徴とする(1)～(7)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

本発明は支持体上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤およびバインダーを少なくとも含有する現像感光材料で、ハロゲン化銀への吸着基と還元基を有する化合物またはその前駆体を含有し、該非感光性有機銀塩のうちベヘン酸銀が30モル%以上80モル%未満であり、かつ該バインダーのT<sub>g</sub>が45℃以上の熱現像感光材料である。

以下に本発明の熱現像感光材料について詳細に説明する。

#### 【0013】

# 1. 吸着基と還元基を有する吸着性レドックス化合物

本発明の熱現像感光材料は、分子内に銀への吸着基と還元基を有する吸着性レドックス化合物を含有することを特徴とする。本発明における分子内に銀への吸着基と還元基を有する吸着性レドックス化合物は、下記一般式 (I) で表される化合物であることが好ましい。

## 【0014】

一般式 (I)  $A - (W)_n - B$

## 【0015】

式中、A はハロゲン化銀に吸着可能な基（以後、吸着基と呼ぶ）を表し、W は 2 価の連結基を表し、n は 0 または 1 を表し、B は還元基を表す。

## 【0016】

次に一般式 (I) について詳細に説明する

式 (I) 中、A で表される吸着基とはハロゲン化銀に直接吸着する基、またはハロゲン化銀への吸着を促進する基であり、具体的には、メルカプト基（またはその塩）、チオン基 ( $-C(=S)-$ )、窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも 1 つの原子を含むヘテロ環基、スルフィド基、ジスルフィド基、カチオン性基、またはエチニル基等が挙げられる。

## 【0017】

吸着基としてメルカプト基（またはその塩）とは、メルカプト基（またはその塩）そのものを意味すると同時に、より好ましくは、少なくとも 1 つのメルカプト基（またはその塩）の置換したヘテロ環基またはアリール基またはアルキル基を表す。ここにヘテロ環基とは、少なくとも 5 員～7 員の、単環もしくは縮合環の、芳香族または非芳香族のヘテロ環基、例えばイミダゾール環基、チアゾール環基、オキサゾール環基、ベンゾイミダゾール環基、ベンゾチアゾール環基、ベンゾオキサゾール環基、トリアゾール環基、チアジアゾール環基、オキサジアゾール環基、テトラゾール環基、プリン環基、ピリジン環基、キノリン環基、イソキノリン環基、ピリミジン環基、トリアジン環基等が挙げられる。また 4 級化された窒素原子を含むヘテロ環基でもよく、この場合、置換したメルカプト基が解離してメソイオンとなってもよく、この様なヘテロ環基の例としてはイミダ

ゾリウム環基、ピラゾリウム環基、チアゾリウム環基、トリアゾリウム環基、テトラゾリウム環基、チアジアゾリウム環基、ピリジニウム環基、ピリミジニウム環基、トリアジニウム環基などが挙げられ、中でもトリアゾリウム環基（例えば 1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート環基）が好ましい。アリール基としてはフェニル基またはナフチル基が挙げられる。アルキル基としては炭素数 1 ~ 30 の直鎖または分岐または環状のアルキル基が挙げられる。メルカプト基が塩を形成するとき、対イオンとしてはアルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属などのカチオン ( $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 等)、アンモニウムイオン、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。

#### 【0018】

吸着基としてのメルカプト基はさらにまた、互変異性化してチオン基となってもよく、具体的にはチオアミド基（ここでは  $-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}-$  基）、および該チオアミド基の部分構造を含む基、すなわち、鎖状もしくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、またはジチオカルバミン酸エステル基などが挙げられる。ここで環状の例としてはチアゾリジン-2-チオン基、オキサゾリジン-2-チオン基、2-チオヒダントイン基、ローダニン基、イソローダニン基、チオバルビツール酸基、2-チオキソーオキサゾリジン-4-オン基などが挙げられる。

#### 【0019】

吸着基としてチオン基とは、上述のメルカプト基が互変異性化してチオン基となった場合を含め、メルカプト基に互変異性化できない（チオン基の  $\alpha$  位に水素原子を持たない）、鎖状もしくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、またはジチオカルバミン酸エステル基も含まれる。

#### 【0020】

吸着基として窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも 1 つの原子を含むヘテロ環基とは、イミノ銀 ( $>\text{NAg}$ ) を形成する  $-\text{NH}-$  基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基、または配位結合で銀イオンに配位し得る、“ $-\text{S}-$ ”基または“ $-\text{Se}-$ ”基または“ $-\text{Te}-$ ”基

または“=N-”基をヘテロ環の部分構造として有するヘテロ環基で、前者の例としてはベンゾトリアゾール基、トリアゾール基、インダゾール基、ピラゾール基、テトラゾール基、ベンゾイミダゾール基、イミダゾール基、プリン基などが、後者の例としてはチオフェン基、チアゾール基、オキサゾール基、ベンゾチオフェン基、ベンゾチアゾール基、ベンゾオキサゾール基、チアジアゾール基、オキサジアゾール基、トリアジン基、セレンアゾール基、ベンゾセレンアゾール基、テルルアゾール基、ベンゾテルルアゾール基などが挙げられる。好ましくは前者である。

#### 【0021】

吸着基としてスルフィド基またはジスルフィド基とは、“-S-”または“-S-S-”の部分構造を有する基すべてが挙げられるが、好ましくはアルキル（またはアルキレン）-X-アルキル（またはアルキレン）、アリール（またはアリーレン）-X-アルキル（またはアルキレン）、アリール（またはアリーレン）-X-アリーレン（またはアリーレン）の部分構造を有する基で、ここにXは-S-基または-S-S-基を表す。さらにこれらのスルフィド基またはジスルフィド基は、環状構造を形成していてもよく、環状構造を形成する場合の具体例としてはチオラン環、1,3-ジチオラン環、1,2-ジチオラン環、チアン環、ジチアン環、チオモルホリン環などを含む基が挙げられる。スルフィド基として特に好ましくはアルキル（またはアルキレン）-S-アルキル（またはアルキレン）の部分構造を有する基が、またジスルフィド基として特に好ましくは1,2-ジチオラン環基が挙げられる。

#### 【0022】

吸着基としてカチオン性基とは、4級化された窒素原子を含む基を意味し、具体的にはアンモニオ基または4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基を含む基である。ここにアンモニオ基とは、トリアルキルアンモニオ基、ジアルキルアリールアンモニオ基、アルキルジアリールアンモニオ基などで、例えばベンジルジメチルアンモニオ基、トリヘキシルアンモニオ基、フェニルジエチルアンモニオ基などが挙げられる。4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基とは、例えばピリジニオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基、イミダゾリニオ基などが

挙げられる。好ましくはピリジニオ基およびイミダゾリオ基であり、特に好ましくはピリジニオ基である。これら4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基は任意の置換基を有していてもよいが、ピリジニオ基およびイミダゾリオ基の場合、置換基として好ましくはアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、クロル原子、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基などが挙げられ、ピリジニオ基の場合、置換基として特に好ましくはフェニル基である。

### 【0023】

吸着基としてエチニル基とは、 $-C\equiv CH$ 基を意味し、該水素原子は置換されていてもよい。

### 【0024】

上記の吸着基は任意の置換基を有していてもよい。置換基としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子、クロル原子、臭素原子、または沃素原子）、アルキル基（直鎖、分岐、環状のアルキル基で、ビシクロアルキル基や活性メチン基を含む）、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基（置換する位置は問わない）、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、カルバモイル基、N-ヒドロキシカルバモイル基、N-アシルカルバモイル基、N-スルホニルカルバモイル基、N-カルバモイルカルバモイル基、チオカルバモイル基、N-スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、カルボキシ基またはその塩、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、カルボンイミドイル基（Carbonimido yl基）、ホルミル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基（エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む）、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、N-ヒドロキシウレイド基、イミド基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、アンモニオ基、オキサモイルアミノ基、N-（アルキルもしくはアリール）スルホニルウレイド基、N-アシルウ



レイド基、N-アシルスルファモイルアミノ基、ヒドロキシアミノ基、ニトロ基、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基（例えばピリジニオ基、イミダゾリオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基）、イソシアノ基、イミノ基、メルカプト基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）チオ基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）ジチオ基、（アルキルまたはアリール）スルホニル基、（アルキルまたはアリール）スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、N-アシルスルファモイル基、N-スルホニルスルファモイル基またはその塩、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基等が挙げられる。なおここで活性メチン基とは2つの電子求引性基で置換されたメチン基を意味し、ここに電子求引性基とはアシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボンイミドイル基（Carbonimidoyl基）を意味する。ここで2つの電子求引性基は互いに結合して環状構造をとっていてもよい。また塩とは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属などの陽イオンや、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどの有機の陽イオンを意味する。

#### 【0025】

さらに吸着基の具体例としては、さらに特開平11-95355号の明細書p4～p7に記載されているものが挙げられる。

#### 【0026】

式(I)中、Aで表される吸着基として好ましいものは、メルカプト置換ヘテロ環基（例えば2-メルカプトチアジアゾール基、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール基、5-メルカプトテトラゾール基、2-メルカプト-1,3,4-オキサジアゾール基、2-メルカプトベンズチアゾール基、2-メルカプトベンズイミダゾール基、1,5-ジメチル-1,2,4-トリアゾリウム-3-チオレート基など）ジメルカプト置換ヘテロ環基（例えば2,4-ジメルカプトピリミジン基、2,4-ジメルカプトトリアジン基、3,5-ジメルカプト-1,2,4-トリアゾール基、2,5-ジメルカプト-1,3-チアゾール基な

ど)、またはイミノ銀 ( $>NAg$ ) を形成しうる  $-NH-$  基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基 (例えばベンゾトリアゾール基、ベンズイミダゾール基、インダゾール基など) であり、特に好ましいものはジメルカプト置換ヘテロ環基である。

#### 【0027】

式 (I) 中、W は 2 価の連結基を表す。該連結基は写真性に悪影響を与えないものであればどのようなものでも構わない。例えば炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子から構成される 2 価の連結基が利用できる。具体的には炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基 (例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基等)、炭素数 2 ~ 20 のアルケニレン基、炭素数 2 ~ 20 のアルキニレン基、炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基 (例えばフェニレン基、ナフチレン基等)、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_1-$ 、これらの連結基の組み合わせ等があげられる。ここで  $R_1$  は水素原子、脂肪族基、アリール基を表わす。 $R_1$  で表される脂肪族基は好ましくは、炭素数 1 ~ 30 のものであって特に炭素数 1 ~ 20 の直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基、プロパルギル基、3-ペンチニル基、ベンジル基等) が挙げられ、 $R_1$  で表されるアリール基は好ましくは、炭素数 6 ~ 30、さらに好ましくは炭素数 6 ~ 20 の単環または縮環のアリール基であり、例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。W で表される連結基は任意の置換基を有していてもよく、この任意の置換基は前述の吸着基の置換基として説明したものと同義である。

#### 【0028】

式 (I) 中、B で表される還元基とは銀イオンを還元可能な基を表し、例えばホルミル基、アミノ基、アセチレン基やプロパルギル基などの 3 重結合基、メルカプト基、ヒドロキシシルアミン類、ヒドロキサム酸類、ヒドロキシウレア類、ヒドロキシウレタン類、ヒドロキシセミカルバジド類、レダクトン類 (レダクトン

誘導体を含む)、アニリン類、フェノール類(クロマン-6-オール類、2,3-ジヒドロベンゾフラン-5-オール類、アミノフェノール類、スルホンアミドフェノール類、およびヒドロキノン類、カテコール類、レゾルシノール類、ベンゼントリオール類、ビスフェノール類のようなポリフェノール類を含む)、ヒドラジン類、ヒドラジド類、フェニドン類から選ばれる化合物から誘導される残基等が挙げられる。

**【0029】**

式(I)中、Bで表される好ましい還元基は、下記式B<sub>1</sub>ないしB<sub>13</sub>で表される化合物から誘導される残基である。

**【0030】**



、Y<sub>8</sub>、Y<sub>9</sub>はさらにベンゼン環に縮合するアリール基（例えばベンゼン縮合環）であつてもよく、さらにこれが置換基を有していてもよい。Z<sub>10</sub>は環を形成し得る非金属原子団を表し、X<sub>12</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アミノ基（アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、または環状のアミノ基を含む）、カルバモイル基を表す。

式 (B<sub>6</sub>) においてX<sub>6</sub>、X'<sub>6</sub>はそれぞれヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アミノ基（アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、または環状のアミノ基を含む）、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アシルオキシ基、アシルチオ基、アルキルアミノカルボニルオキシ基、またはアリールアミノカルボニルオキシ基を表す。R<sub>b60</sub>、R<sub>b61</sub>はアルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基を表し、R<sub>b60</sub>とR<sub>b61</sub>は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

#### 【0032】

上記の式 (B<sub>1</sub>) ~ (B<sub>13</sub>) の各基の説明の中で、アルキル基とは炭素数 1 ~ 30 の、直鎖、分岐もしくは環状の、置換もしくは無置換のアルキル基を意味し、アリール基とはフェニル基やナフチル基のような、単環もしくは縮合環の、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環を表し、ヘテロ環基とはヘテロ原子を少なくとも 1 つ含有する、芳香族もしくは非芳香族の、単環もしくは縮合環の、置換もしくは無置換のヘテロ環基を意味する。

また式 (B<sub>1</sub>) ~ (B<sub>13</sub>) の各基の説明の中で述べられている置換基とは前述の吸着基の置換基と同義である。これら置換基はこれら置換基でさらに置換されていてもよい。

#### 【0033】

式 (B<sub>1</sub>) ~ (B<sub>5</sub>) においてR<sub>N1</sub>、R<sub>N2</sub>、R<sub>N3</sub>、R<sub>N4</sub>、R<sub>N5</sub>は、好ましくは水素原子またはアルキル基で、ここにアルキル基として好ましくは炭素数 1 ~ 12 の、直鎖、分岐もしくは環状の、置換もしくは無置換のアルキル基で、より好ましくは炭素数 1 ~ 6 の、直鎖もしくは分岐の、置換もしくは無置換のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ベンジル基などである。

## 【0034】

式 (B<sub>1</sub>) においてR<sub>b1</sub>は好ましくはアルキル基またはヘテロ環基で、ここにアルキル基とは直鎖、分岐もしくは環状の、置換もしくは無置換のアルキル基で、好ましくは炭素数1～30の、より好ましくは炭素数1～18のアルキル基である。ヘテロ環基とは5員もしくは6員の単環または縮合環の、芳香族または非芳香族のヘテロ環基で、置換基を有していてもよい。ヘテロ環基として好ましくは芳香族ヘテロ環基で、例えばピリジン環基、ピリミジン環基、トリアジン環基、チアゾール環基、ベンゾチアゾール環基、オキサゾール環基、ベンゾオキサゾール環基、イミダゾール環基、ベンゾイミダゾール環基、ピラゾール環基、インダゾール環基、インドール環基、プリン環基、キノリン環基、イソキノリン環基、キナゾリン環基などが挙げられ、特にトリアジン環基、ベンゾチアゾール環基が好ましい。R<sub>b1</sub>で表されるアルキル基またはヘテロ環基が、その置換基として-N (R<sub>N1</sub>) OH基をさらに1つもしくは2つ以上有する場合もまた式 (B<sub>1</sub>) で表される化合物の好ましい例の一つである。

## 【0035】

式 (B<sub>2</sub>) においてR<sub>b2</sub>は好ましくはアルキル基、アリール基、またはヘテロ環基で、より好ましくはアルキル基またはアリール基である。アルキル基の好ましい範囲はR<sub>b1</sub>における説明と同じである。アリール基として好ましくはフェニル基またはナフチル基で、フェニル基が特に好ましく、置換基を有していてもよい。R<sub>b2</sub>で表される基がその置換基として-C O N (R<sub>N2</sub>) OH基をさらに1つもしくは2つ以上有する場合もまた式 (B<sub>2</sub>) で表される化合物の好ましい例の一つである。

## 【0036】

式 (B<sub>3</sub>) においてR<sub>b3</sub>は好ましくはアルキル基またはアリール基で、これらの好ましい範囲はR<sub>b1</sub>およびR<sub>b2</sub>における説明と同じである。R<sub>H3</sub>は好ましくは水素原子、アルキル基、またはヒドロキシ基であり、より好ましくは水素原子である。R<sub>b3</sub>で表される基がその置換基として-N (R<sub>H3</sub>) C O N (R<sub>N3</sub>) OH基をさらに1つもしくは2つ以上有する場合もまた式 (B<sub>3</sub>) で表される化合物の好ましい例の一つである。またR<sub>b3</sub>とR<sub>N3</sub>とが結合して環構造（好ましくは5員または6員の

飽和のヘテロ環)を形成していてもよい。

#### 【0037】

式 (B<sub>4</sub>) においてR<sub>b4</sub>は好ましくはアルキル基で、その好ましい範囲はR<sub>b1</sub>における説明と同じである。R<sub>b4</sub>で表される基がその置換基として-OCON (R<sub>N4</sub>) OH基をさらに1つもしくは2つ以上有する場合もまた式 (B<sub>4</sub>) で表される化合物の好ましい例の一つである。

#### 【0038】

式 (B<sub>5</sub>) においてR<sub>b5</sub>は好ましくはアルキル基またはアリール基、より好ましくはアリール基で、これらの好ましい範囲はR<sub>b1</sub>およびR<sub>b2</sub>における説明と同じである。R<sub>H5</sub>、R'<sub>H5</sub>は好ましくは水素原子またはアルキル基で、より好ましくは水素原子である。

#### 【0039】

式 (B<sub>6</sub>) においてR<sub>b60</sub>、R<sub>b61</sub>は、互いに結合して環構造を形成する場合が好ましい。ここで形成される環状構造は、5員～7員の非芳香族の炭素環もしくはヘテロ環で、単環でも縮合環であってもよい。環構造の好ましい例を具体的に挙げれば、例えば2-シクロペンテン-1-オン環、2, 5-ジヒドロフラン-2-オン環、3-ピロリン-2-オン環、4-ピラゾリン-3-オン環、2-シクロヘキセン-1-オン環、5, 6-ジヒドロ-2H-ピラン-2-オン環、5, 6-ジヒドロ-2-ピリドン環、1, 2-ジヒドロナフタレン-2-オン環、クマリン環 (ベンゾ- $\alpha$ -ピラン-2-オン環)、2-キノロン環、1, 4-ジヒドロナフタレン-1-オン環、クロモン環 (ベンゾ- $\gamma$ -ピラン-4-オン環)、4-キノロン環、インデン-1-オン環、3-ピロリン-2, 4-ジオン環、ウラシル環、チオウラシル環、ジチオウラシル環などが挙げられ、より好ましくは2-シクロペンテン-1-オン環、2, 5-ジヒドロフラン-2-オン環、3-ピロリン-2-オン環、4-ピラゾリン-3-オン環、1, 2-ジヒドロナフタレン-2-オン環、クマリン環 (ベンゾ- $\alpha$ -ピラン-2-オン環)、2-キノロン環、1, 4-ジヒドロナフタレン-1-オン環、クロモン環 (ベンゾ- $\gamma$ -ピラン-4-オン環)、4-キノロン環、インデン-1-オン環、ジチオウラシル環などであり、さらに好ましくは2-シクロペンテン-1-オン環、2, 5-

ジヒドロフラン-2-オン環、3-ピロリン-2-オン環、インデン-1-オン環、4-ピラゾリン-3-オン環である。

#### 【0040】

$X_6$ 、 $X'_6$ が環状のアミノ基を表す時、環状のアミノ基とは窒素原子で結合する非芳香族の含窒素ヘテロ環基で、例えばピロリジノ基、ピペリジノ基、ピペラジノ基、モルホリノ基、1, 4-チアジン-4-イル基、2, 3, 5, 6-テトラヒドロ-1, 4-チアジン-4-イル基、インドリル基などである。

#### 【0041】

$X_6$ 、 $X'_6$ として好ましくは、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基（アルキルアミノ基、アリールアミノ基、または環状のアミノ基を含む）、アシルアミノ基、スルホンアミド基、またはアシルオキシ基、アシルチオ基であり、より好ましくはヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基、アルキルアミノ基、環状のアミノ基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、またはアシルオキシ基であり、特に好ましくはヒドロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、環状のアミノ基である。さらに $X_6$ および $X'_6$ のうち少なくとも1つはヒドロキシ基であることが好ましい。

#### 【0042】

式 (B7) において $R_{b70}$ 、 $R_{b71}$ は好ましくは水素原子、アルキル基またはアリール基で、より好ましくはアルキル基である。アルキル基の好ましい範囲は $R_{b1}$ における説明と同じである。 $R_{b70}$ 、 $R_{b71}$ は互いに結合して環状構造（例えばピロリジン環、ピペリジン環、モルホリノ環、チオモルホリノ環など）を形成していてもよい。 $Y_7$ で表される置換基として好ましくはアルキル基（その好ましい範囲は $R_{b1}$ における説明と同じ）、アルコキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、クロル原子、スルホ基またはその塩、カルボキシ基またはその塩などで、 $m_7$ は好ましくは0～2を表す。

#### 【0043】

式 (B8) において $m$ は1～4が好ましく、複数の $Y_8$ は同じでも異なってもよい。 $m_8$ が1の時の $Y_8$ 、もしくは $m_8$ が2以上の時の複数の $Y_8$ のうち少なくとも



1つは、アミノ基（アルキルアミノ基、アリールアミノ基を含む）、スルホンアミド基、もしくはアシルアミノ基であることが好ましい。mgが2以上の時、残るY<sub>g</sub>はスルホンアミド基、アシルアミノ基、ウレイド基、アルキル基、アルキルチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホ基またはその塩、カルボキシ基またはその塩、クロル原子などが好ましい。ここにY<sub>g</sub>で表される置換基として、ヒドロキシ基のオルト位またはパラ位に、o'-（またはp'-）ヒドロキシフェニルメチル基（さらに置換基を有していてもよい）が置換されている場合には、一般にビスフェノール類と呼ばれる化合物群を表すが、この場合もまた、式（B<sub>g</sub>）で表される化合物の好ましい例の一つである。さらに、Y<sub>g</sub>がベンゼン縮合環を表し、その結果式（B<sub>g</sub>）がナフトール類を表す場合も非常に好ましい。

#### 【0044】

式（B<sub>g</sub>）において2つのヒドロキシ基の置換位置は、互いにオルト位（カテコール類）、メタ位（レゾルシノール類）またはパラ位（ハイドロキノン類）であってよい。mgは1～2が好ましく、複数のY<sub>g</sub>は同じでも異なってもよい。Y<sub>g</sub>で表される置換基として好ましくは、クロル原子、アシルアミノ基、ウレイド基、スルホンアミド基、アルキル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホ基またはその塩、カルボキシ基またはその塩、ヒドロキシ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基などが挙げられる。Y<sub>g</sub>がベンゼン縮合環を表し、その結果式（B<sub>g</sub>）が1, 4-ナフトハイドロキノン類を表す場合もまた好ましい。式（B<sub>g</sub>）がカテコール類を表す時、Y<sub>g</sub>は特にスルホ基またはその塩、ヒドロキシ基が好ましい。

#### 【0045】

式（B<sub>10</sub>）においてR<sub>b100</sub>、R<sub>b101</sub>、R<sub>b102</sub>が置換基を表す時、置換基の好ましい例は、Y<sub>g</sub>の好ましい例と同じである。中でもアルキル基（特にメチル基）が好ましい。Z<sub>10</sub>が形成する環構造として好ましくは、クロマン環、2, 3-ジヒドロベンゾフラン環であり、これらの環構造は置換基を有していてもよく、またスピロ環を形成していてもよい。

#### 【0046】

式 (B<sub>11</sub>) においてR<sub>b110</sub>、R<sub>b111</sub>、R<sub>b112</sub>、R<sub>b113</sub>として好ましくは、アルキル基、アリール基、またはヘテロ環基で、これらの好ましい範囲はR<sub>b1</sub>およびR<sub>b2</sub>における説明と同じである。中でもアルキル基が好ましく、R<sub>b110</sub>～R<sub>b113</sub>のうち2つのアルキル基が結合して環状構造を形成していてもよい。ここに環状構造とは5員または6員の非芳香族のヘテロ環で、例えばピロリジン環、ピペリジン環、モルホリノ環、チオモルホリノ環、ヘキサヒドロピリダジン環などが挙げられる。

#### 【0047】

式 (B<sub>12</sub>) においてR<sub>b12</sub>として好ましくは、アルキル基、アリール基、またはヘテロ環基で、これらの好ましい範囲はR<sub>b1</sub>およびR<sub>b2</sub>における説明と同じである。X<sub>12</sub>は好ましくはアルキル基、アリール基（特にフェニル基）、ヘテロ環基、アルコキシ基、アミノ基（アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、または環状のアミノ基を含む）、カルバモイル基であり、アルキル基（特に炭素数1～8のアルキル基が好ましい）、アリール基（特にフェニル基が好ましい）、アミノ基（アルキルアミノ基、アリールアミノ基、または環状のアミノ基を含む）がより好ましい。R<sub>H12</sub>、R'<sub>H12</sub>は好ましくは水素原子またはアルキル基、より好ましくは水素原子である。

#### 【0048】

式 (B<sub>13</sub>) においてR<sub>b13</sub>は好ましくはアルキル基またはアリール基であり、これらの好ましい範囲はR<sub>b1</sub>およびR<sub>b2</sub>における説明と同じである。R<sub>b130</sub>、R<sub>b131</sub>、R<sub>b132</sub>、R<sub>b133</sub>は好ましくは水素原子、アルキル基（特に炭素数1～8が好ましい）、アリール基（特にフェニル基が好ましい）である。R<sub>H13</sub>は水素原子またはアシル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

#### 【0049】

式 (I) 中、Bで表される還元基は好ましくはヒドロキシルアミン類、ヒドロキサム酸類、ヒドロキシウレア類、ヒドロキシセミカルバジド類、フェノール類、ヒドラジン類、ヒドラジド類、フェニドン類であり、特に好ましくはヒドロキシウレア類、ヒドロキシセミカルバジド類、フェノール類、ヒドラジド類、フェニドン類である。

## 【0050】

式(I)中、Bで表される還元基はその酸化電位を、藤嶋昭著「電気化学測定法」(150-208頁、技報堂出版)や日本化学会編著「実験化学講座」第4版(9巻282-344頁、丸善)に記載の測定法を用いて測定することができる。例えば回転ディスクボルタンメトリーの技法で、具体的には試料をメタノール:pH6.5 ブリットン-ロビンソン緩衝液(Brittton-Robinson buffer)=10%:90%(容量%)の溶液に溶解し、10分間窒素ガスを通気した後、グラッシーカーボン製の回転ディスク電極(RDE)を作用電極に用い、白金線を対極に用い、飽和カロメル電極を参照電極に用いて、25℃、1000回転/分、20mV/秒のスweep速度で測定できる。得られたボルタモグラムから半波電位( $E_{1/2}$ )を求めることができる。

## 【0051】

本発明のBで表される還元基は上記測定法で測定した場合、その酸化電位が約-0.3V~約1.0Vの範囲にあることが好ましい。より好ましくは約-0.1V~約0.8Vの範囲であり、特に好ましくは約0~約0.7Vの範囲である。

## 【0052】

本発明のBで表される還元基は写真業界においてその多くが公知の化合物であり、その例は以下の特許にも記載されている。例えば特開2001-42466号、特開平8-114884号、特開平8-314051号、特開平8-333325号、特開平9-133983号、特開平11-282117号、特開平10-246931号、特開平10-90819号、特開平9-54384号、特開平10-171060、特開平7-77783。またフェノール類の一例として米国特許6054260号に記載の化合物も挙げられる。

## 【0053】

本発明の式(I)の化合物は、その中にカップラー等の不動性写真用添加剤において常用されているバラスト基またはポリマー鎖が組み込まれているものでもよい。またポリマーとしては、例えば特開平1-100530号に記載のものが挙げられる。

## 【0054】

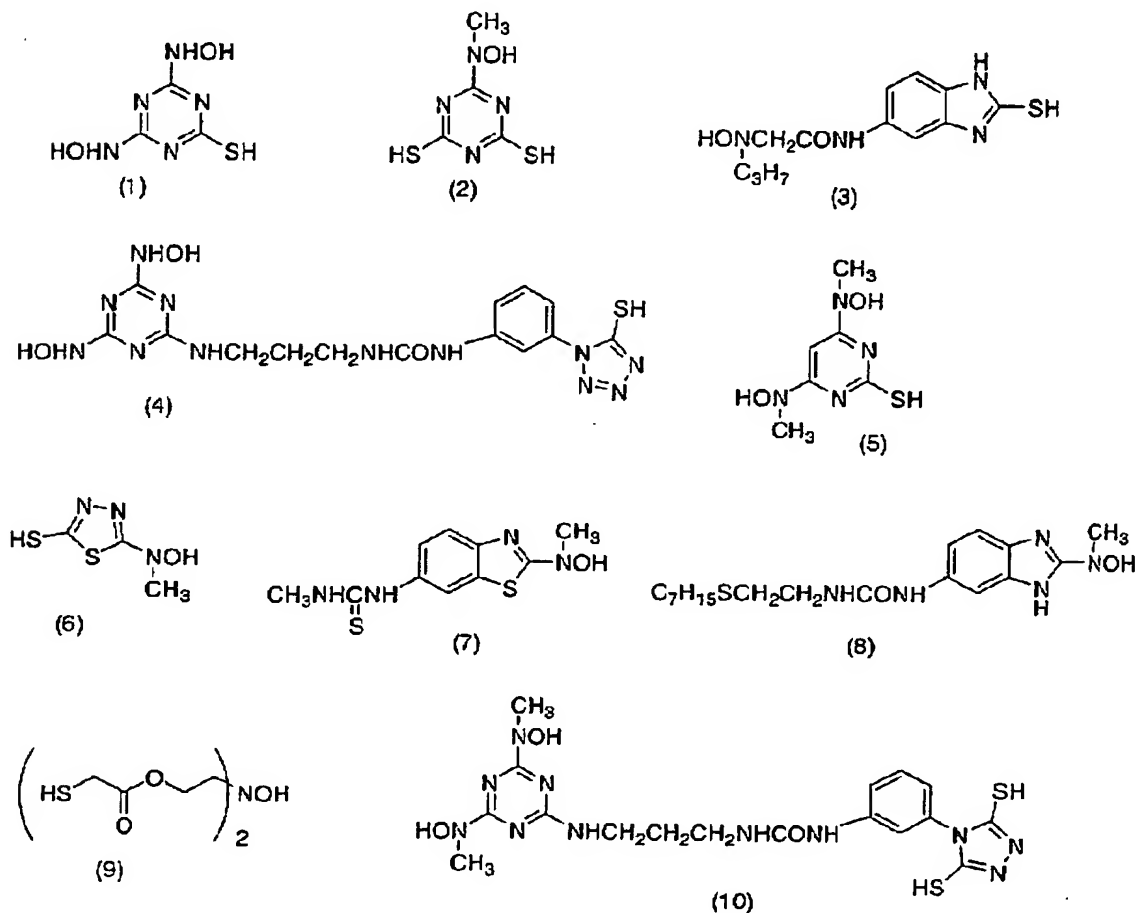
本発明の式 (I) の化合物はビス体、トリス体であっても良い。本発明の式 (I) の化合物の分子量は好ましくは 100~10000 の間であり、より好ましくは 120~1000 の間であり、特に好ましくは 150~500 の間である。

## 【0055】

以下に本発明の式 (I) の化合物を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、特開 2000-330247 号公報、特開 2001-42446 号公報に例示されている化合物も好ましい例である。

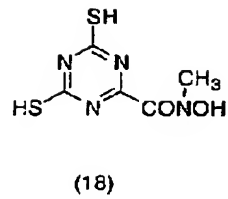
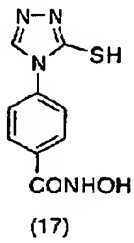
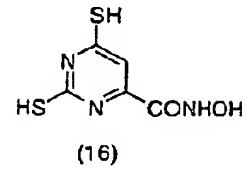
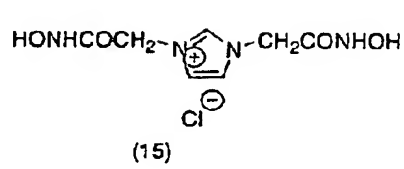
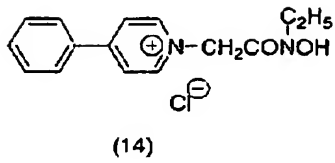
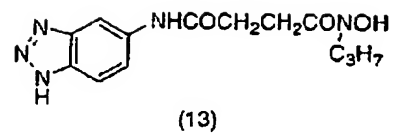
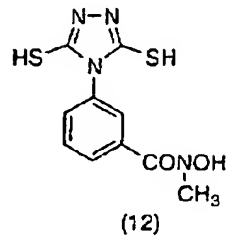
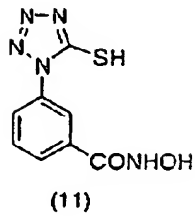
## 【0056】

## 【化 2】



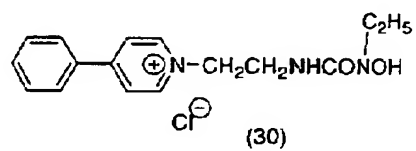
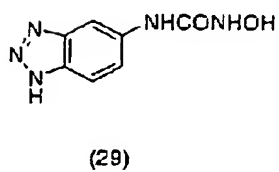
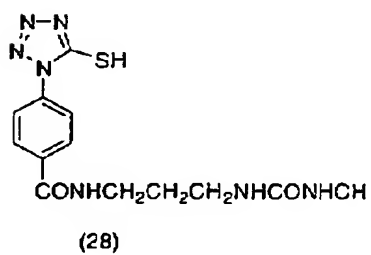
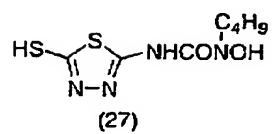
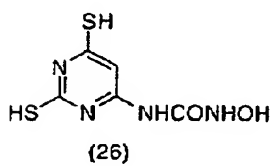
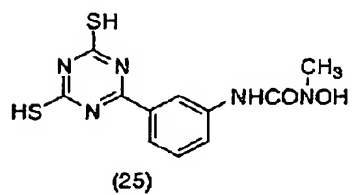
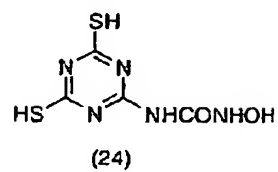
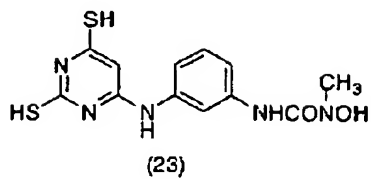
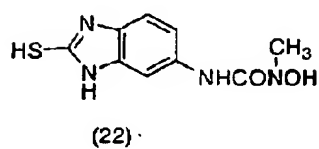
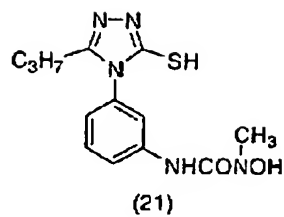
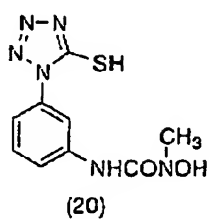
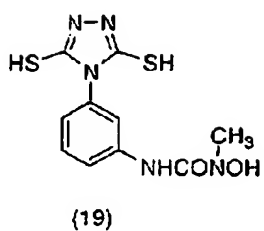
## 【0057】

## 【化 3】



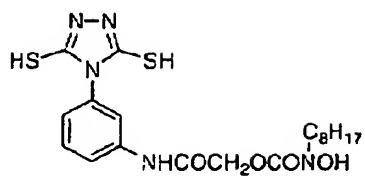
## 【0058】

## 【化 4】

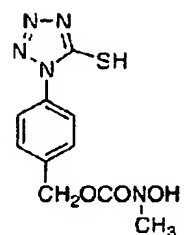


## 【0059】

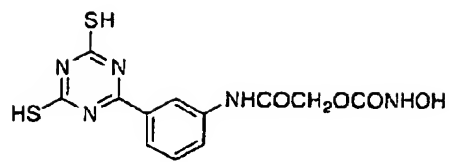
## 【化 5】



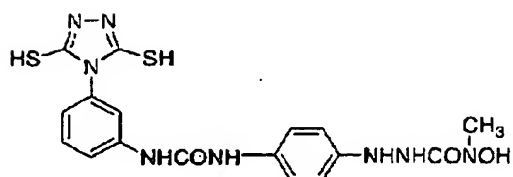
(31)



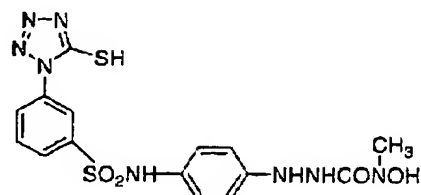
(32)



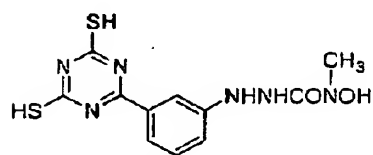
(33)



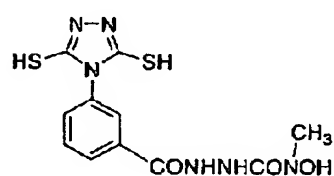
(34)



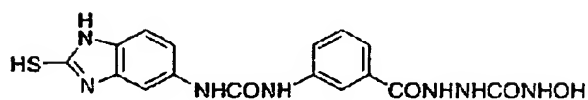
(35)



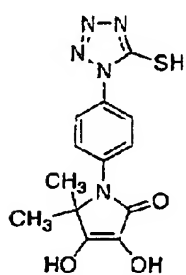
(36)



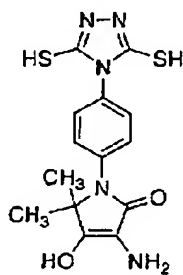
(37)



(38)



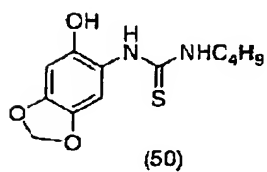
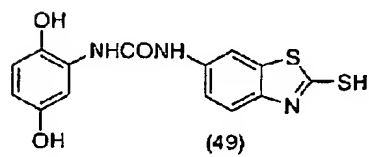
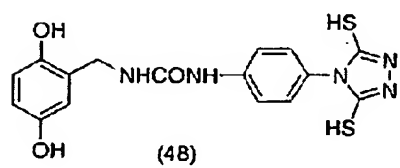
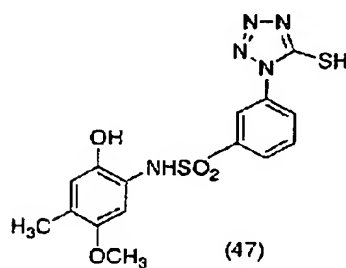
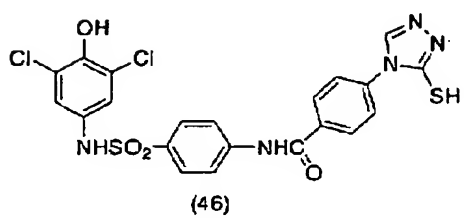
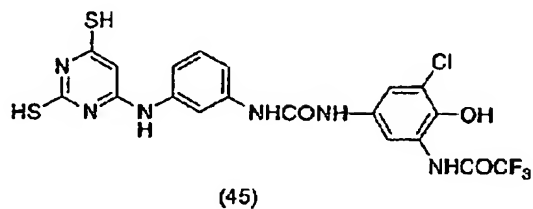
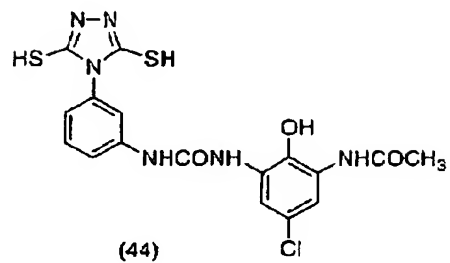
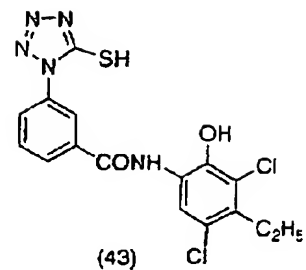
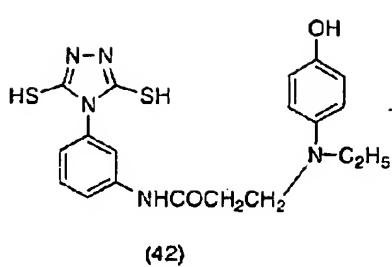
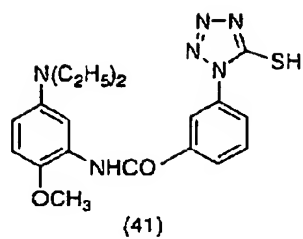
(39)



(40)

## 【0060】

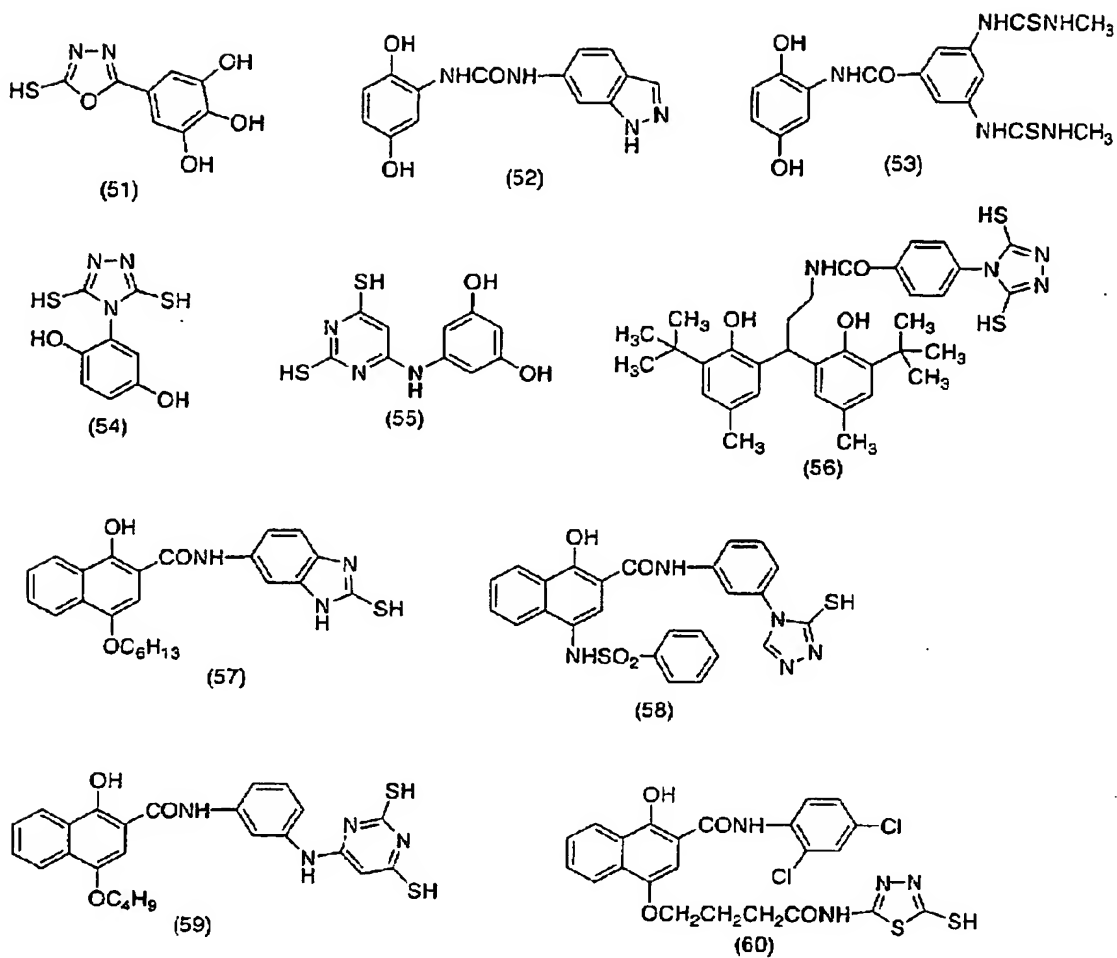
## 【化 6】



## 【0061】

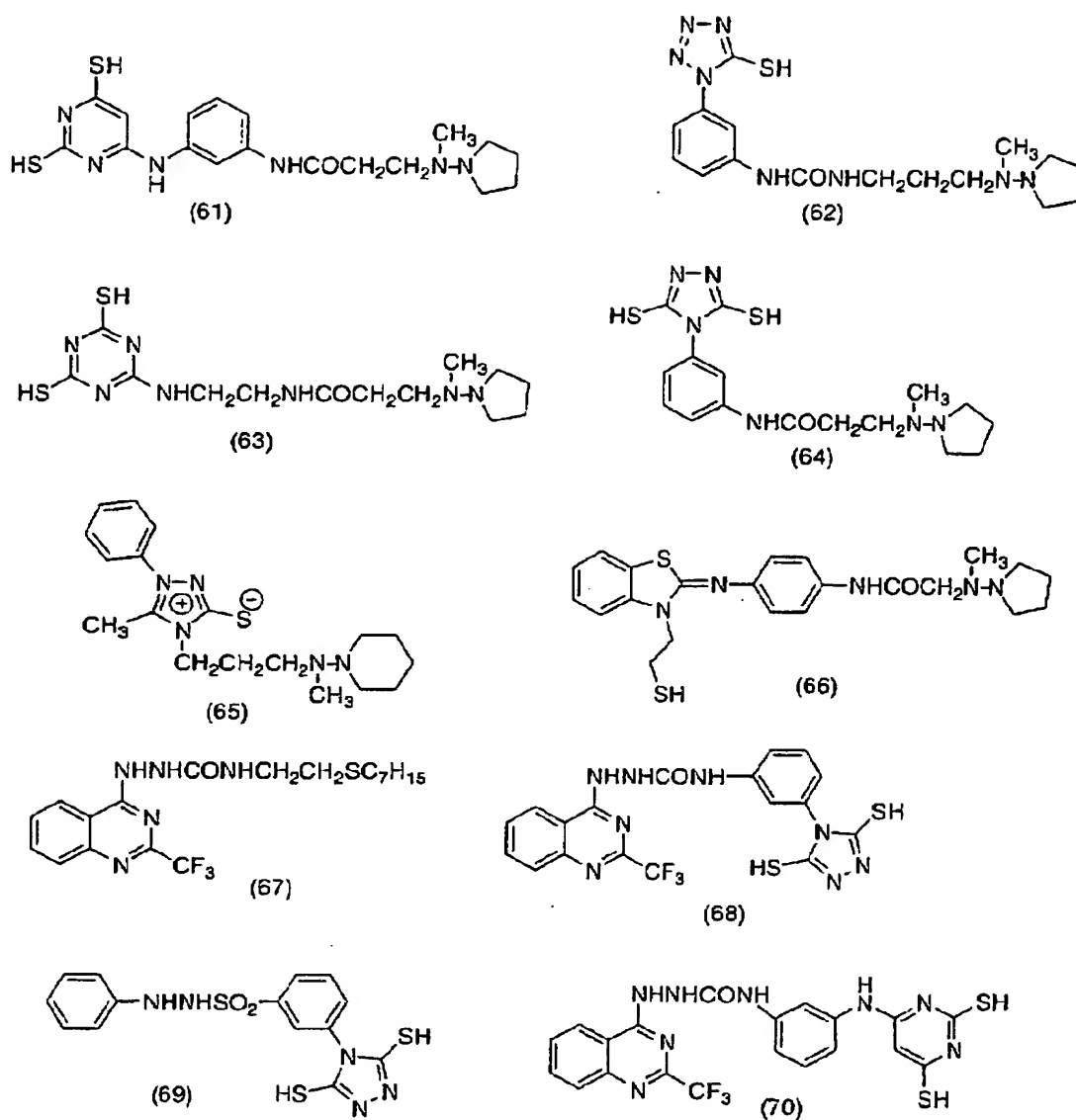


## 【化 7】



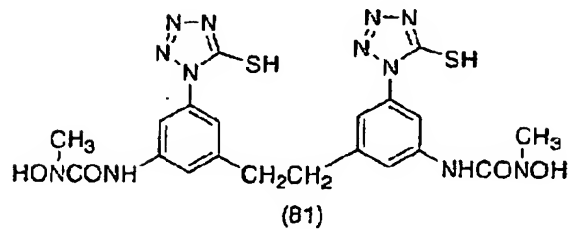
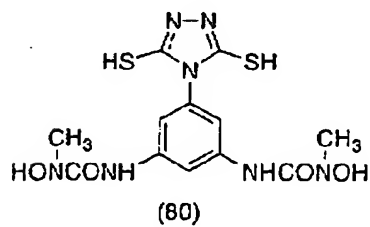
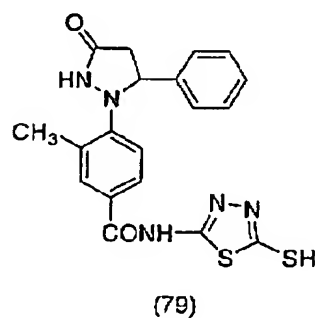
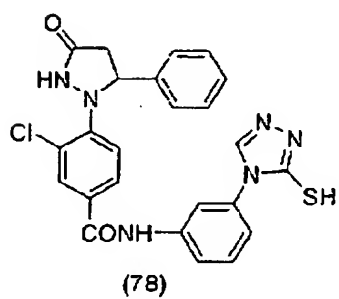
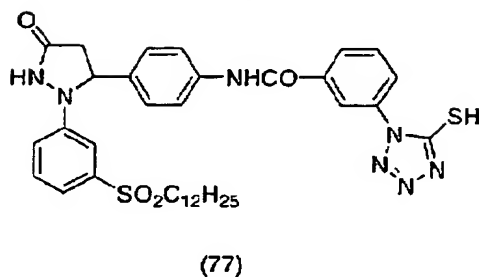
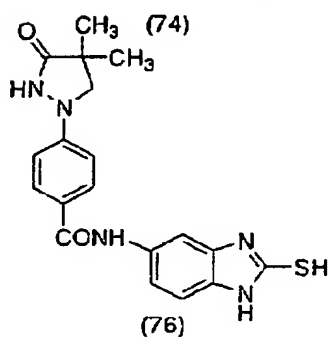
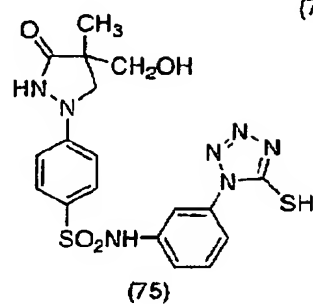
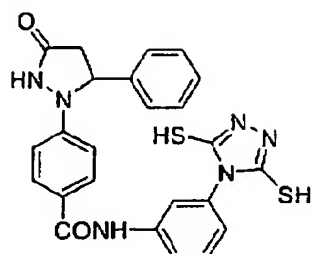
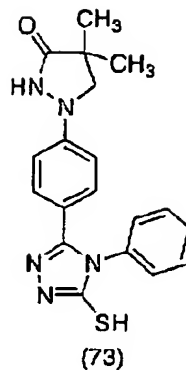
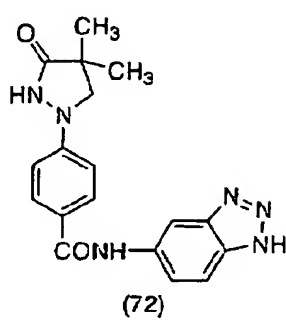
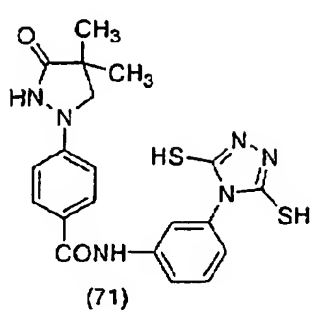
## 【0062】

## 【化 8】



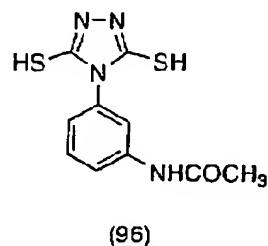
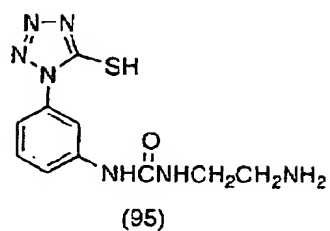
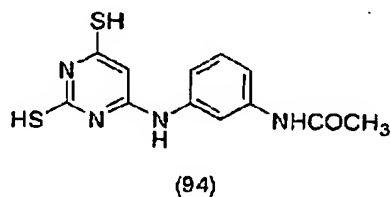
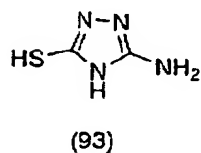
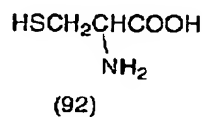
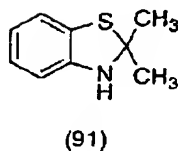
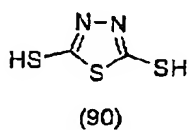
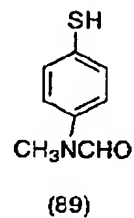
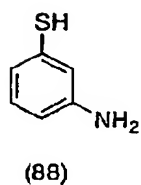
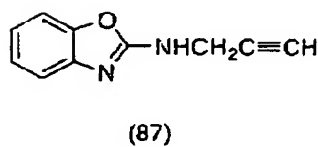
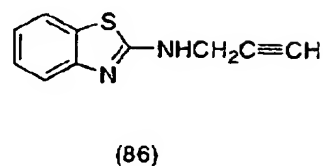
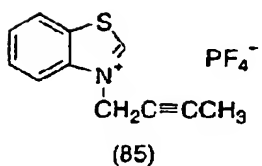
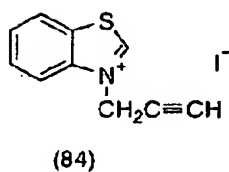
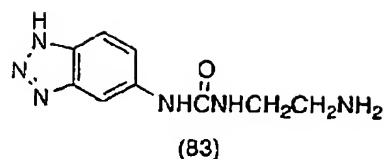
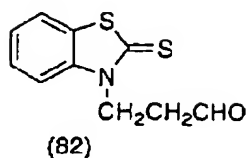
## 【0063】

## 【化9】



## 【0064】

## 【化10】



## 【0065】

本発明の化合物は公知の方法にならって容易に合成することが出来る。

本発明の式 (I) の化合物は、一種類の化合物を単独で用いてもよいが、同時に2種類以上の化合物を用いることも好ましい。2種類以上の化合物を用いる場合

、それらは同一層に添加しても、別層に添加してもよく、またそれぞれ添加方法が異なってもよい。

#### 【0066】

本発明の式 (I) の化合物は、ハロゲン化銀乳剤層に添加されることが好ましく、乳剤調製時に添加することがより好ましい。乳剤調製時に添加する場合、その工程中のいかなる場合に添加することも可能であり、その例を挙げると、ハロゲン化銀の粒子形成工程、脱塩工程の開始前、脱塩工程、化学熟成の開始前、化学熟成の工程、完成乳剤調製前の工程などを挙げることができる。またこれらの工程中の複数回にわけて添加することもできる。また乳剤層に使用するのが好ましいが、乳剤層とともに隣接する保護層や中間層に添加しておき、塗布時に拡散させてもよい。

好ましい添加量は、上述した添加法や添加する化合物種に大きく依存するが、一般には感光性ハロゲン化銀 1 モル当たり、 $1 \times 10^{-6} \sim 1$  モル、好ましくは  $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-1}$  モルさらに好ましくは  $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$  モルである。

#### 【0067】

本発明の式 (I) の化合物は、水、メタノール、エタノールなどの水可溶性溶媒またはこれらの混合溶媒に溶解して添加することができる。この際、酸または塩基によって pH を適当に調整してもよく、また界面活性剤を共存させてもよい。さらに乳化分散物として高沸点有機溶媒に溶解させて添加することもできる。また、固体分散物として添加することもできる。

#### 【0068】

### 2. 感光性ハロゲン化銀

#### 1) ハロゲン組成

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀のハロゲン組成は特に制限はないが、ヨウ化銀含有率が 5 モル%以上、100 モル%以下と高い組成のものであることが好ましい。残りは特に制限はなく、塩化銀、臭化銀またはチオシアン酸銀や燐酸銀などの有機銀塩から選ぶことができるが、特に臭化銀、塩化銀であることが好ましい。この様なヨウ化銀含有率が高い組成のハロゲン化銀を用いることによ

って、現像処理後の画像保存性、特に光照射によるカブリの増加が改良された好ましい熱現像感光材料が設計できる。

#### 【0069】

ヨウ化銀含有率は、沃化銀含有率が30モル%以上100モル%以下であることがより好ましく、70モル%以上100モル%以下がさらに好ましく、90モル%以上100モル%以下であることが、処理後の光照射に対する画像保存性の観点では最も好ましい。

#### 【0070】

粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子も好ましく用いることができる。構造として好ましいものは2～5重構造であり、より好ましくは2～4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。コア部のヨウ化銀含有率が高いコア高ヨウ化銀構造、またはシェル部のヨウ化銀含有率が高いシェル高ヨウ化銀構造も好ましく用いることができる。また、粒子の表面にエピタキシャル部分とした塩化銀や臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

#### 【0071】

##### 2) 粒子サイズ

本発明に用いる高ヨウ化銀のハロゲン化銀については、粒子サイズは特に重要である。ハロゲン化銀のサイズが大きいと、必要な最高濃度を達成するために必要なハロゲン化銀の塗布量が増加する。本発明者は、本発明で好ましく用いられるヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀は、その塗布量が多いと現像が著しく抑制され低感化するとともに現像の時間に対する濃度安定性が悪化し好ましくなく、そのため一定以上の粒子サイズでは所定の現像時間で最高濃度が得られないことを見出した。一方、その添加量を制限すればヨウ化銀ながら十分な現像性を有することを発見した。

#### 【0072】

この様に高ヨウ化銀を用いた場合、十分な最高光学濃度を達成するためには、ハロゲン化銀粒子のサイズは従来の臭化銀や低ヨウド含量のヨウ臭化銀に比べて

十分に小さいことが必要である。好ましいハロゲン化銀の粒子サイズは5 nm以上80 nm以下であり、さらに5 nm以上60 nm以下であることが好ましい。特に好ましくは10 nm以上55 nm以下である。ここでいう粒子サイズとは、電子顕微鏡により観察した投影面積と同面積の円像に換算したときの直径の平均をいう。

#### 【0073】

##### 3) 塗布量

この様なハロゲン化銀粒子の塗布量は、後述する非感光性有機銀塩の銀1モルに対して0.5モル%以上15モル%以下、好ましくは0.5モル%以上12モル%以下、10モル%以下であることがさらに好ましい。1モル%以上9モル%以下であることがより好ましく、特に好ましくは1モル%以上7モル%以下である。本発明者の見出したヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀による著しい現像抑制を押さえるためには、この添加量の選択は極めて重要である。

#### 【0074】

##### 4) 粒子形成方法

感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる。また、特開平11-119374号公報の段落番号0217~0224に記載されている方法、特開平11-352627号、特願2000-42336号記載の方法も好ましい。

#### 【0075】

##### 5) 粒子形状

本発明におけるハロゲン化銀粒子の形状としては、立方体、八面体、十二面体、十四面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に十二面体、十四面体が好ましい。ここでいう十二面体粒子とは、 $(001)$ 、 $\{1(-1)0\}$ 、 $\{101\}$ 面を有する粒子

で、十四面体粒子とは、 $(001)$ 、 $\{100\}$ 、 $\{101\}$  面を有する粒子である。ここで  $\{100\}$  は、 $(100)$  面と等価な面指数を持つ結晶面群を表す。

#### 【0076】

本発明の沃化銀は任意の  $\beta$  相および  $\gamma$  相含有率を取ることができる。上記の  $\beta$  相とは六方晶系のウルツァイト構造を有する高沃化銀構造を指し、 $\gamma$  相とは立方晶系のジंकブレンド構造を有する高沃化銀構造を指す。

ここでいう平均  $\gamma$  相比率とは、C. R. Berry (ベリー) により提案された手法を用いて決定されるものである。この手法は、粉末 X 線回折法での沃化銀  $\beta$  相 ( $100$ )、 $(101)$ 、 $(002)$  と  $\gamma$  相 ( $111$ ) によるピーク比を元にして決定するもので、詳細については例えば、Physical Review, Volume 161, Number 3, Page 848-851, 1967 年を参考にすることができる。

#### 【0077】

沃化銀の平板粒子の形成方法に関しては、特開昭 59-119350、特開昭 59-119344 に記載の方法が好ましく用いられる。12 面体、14 面体、8 面体に関しては、特願 2002-081020、同 2002-87955、同 2002-91756 を参考にして調製することができる。

#### 【0078】

本発明のヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀は複雑な形態を取り得るが、好ましい形態は例えば、R. L. JENKINS et al. J. of Phot. Sci. Vol. 28 (1980) の p164-Fig1 に示されているような接合粒子が挙げられる。同 Fig. 1 に示されているような平板状粒子も好ましく用いられる。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数 (ミラー指数) については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い  $[100]$  面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては 50% 以上が好ましく、65% 以上がより好ましく、80% 以上が更に好ましい。ミラー指数  $[100]$  面の比率は増感色素の吸着における  $[111]$  面と  $[100]$  面と



の吸着依存性を利用した T. Tani; J. Imaging Sci., 29, 165 (1985 年) に記載の方法により求めることができる。

#### 【0079】

##### 6) 重金属

本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表（第 1～18 族までを示す）の第 8 族～第 10 族の金属または金属錯体を含むことができる。周期律表の第 8 族～第 10 族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくは、ロジウム、ルテニウム、イリジウムである。これら金属錯体は 1 種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を 2 種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀 1 モルに対し  $1 \times 10^{-9}$  モルから  $1 \times 10^{-3}$  モルの範囲が好ましい。これらの重金属や金属錯体及びそれらの添加法については特開平 7-225449 号、特開平 11-65021 号段落番号 0018～0024、特開平 11-119374 号段落番号 0227～0240 に記載されている。

#### 【0080】

本発明においては、六シアノ金属錯体を粒子最表面に存在させたハロゲン化銀粒子が好ましい。六シアノ金属錯体としては、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{3-}$  などが挙げられる。本発明においては六シアノ Fe 錯体が好ましい。

#### 【0081】

六シアノ金属錯体は、水溶液中でイオンの形で存在するので対陽イオンは重要ではないが、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈澱操作に適合しているナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン（例えばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラ（n-ブチル）アンモニウムイオン）を用いることが好ましい。

#### 【0082】

六シアノ金属錯体は、水の他に水と混和しうる適当な有機溶媒（例えば、アル

コール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等) との混合溶媒やゼラチンと混和して添加することができる。

#### 【0083】

六シアノ金属錯体の添加量は、銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-5}$  モル以上  $1 \times 10^{-2}$  モル以下が好ましく、より好ましくは  $1 \times 10^{-4}$  モル以上  $1 \times 10^{-3}$  モル以下である。

#### 【0084】

六シアノ金属錯体をハロゲン化銀粒子最表面に存在させるには、六シアノ金属錯体を、粒子形成に使用する硝酸銀水溶液を添加終了した後、硫黄増感、セレン増感およびテルル増感のカルコゲン増感や金増感等の貴金属増感を行う化学増感工程の前までの仕込工程終了前、水洗工程中、分散工程中、または化学増感工程前に直接添加する。ハロゲン化銀微粒子を成長させないためには、粒子形成後速やかに六シアノ金属錯体を添加することが好ましく、仕込工程終了前に添加することが好ましい。

#### 【0085】

尚、六シアノ金属錯体の添加は、粒子形成をするために添加する硝酸銀の総量の 96 質量% を添加した後から開始してもよく、98 質量% 添加した後から開始するのがより好ましく、99 質量% 添加した後が特に好ましい。

これら六シアノ金属錯体を粒子形成の完了する直前の硝酸銀水溶液を添加した後に添加すると、ハロゲン化銀粒子最表面に吸着することができ、そのほとんどが粒子表面の銀イオンと難溶性の塩を形成する。この六シアノ鉄 (II) の銀塩は、AgI よりも難溶性の塩であるため、微粒子による再溶解を防ぐことができ、粒子サイズが小さいハロゲン化銀微粒子を製造することが可能となった。

#### 【0086】

さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に含有することのできる金属原子 (例えば  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ )、ハロゲン化銀乳剤の脱塩法や化学増感法については特開平 11-84574 号段落番号 0046~0050、特開平 11-65021 号段落番号 0025~0031、特開平 11-119374 号段落番号 0242~0250 に記載されている。

## 【0087】

## 7) ゼラチン

本発明に用いる感光性ハロゲン化銀乳剤に含有されるゼラチンとしては、種々のゼラチンが使用することができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗布液中での分散状態を良好に維持するために、分子量は、500～60,000の低分子量ゼラチンを使用することが好ましい。これらの低分子量ゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用してもよいが、脱塩処理後の分散時に使用することが好ましい。

## 【0088】

## 8) 化学増感

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、未化学増感でもよいが、カルコゲン増感法、金増感法、還元増感法の少なくとも1つの方法で化学増感されるのが好ましい。カルコゲン増感法としては、硫黄増感法、セレン増感法およびテルル増感法が挙げられる。

## 【0089】

硫黄増感においては、不安定硫黄化合物を用い、P. Grafkides 著、Chimie et Physique Photographique (Paul Momtel 社刊、1987年、第5版)、Research Disclosure 誌307巻307105号などに記載されている不安定硫黄化合物を用いる事が出来る。

## 【0090】

具体的には、チオ硫酸塩（例えばハイポ）、チオ尿素類（例えば、ジフェニルチオ尿素、トリエチルチオ尿素、N-エチル-N'-（4-メチル-2-チアゾリル）チオ尿素、カルボキシメチルトリメチルチオ尿素）、チオアミド類（例えば、チオアセトアミド）、ローダニン類（例えば、ジエチルローダニン、5-ベンジリデン-N-エチルローダニン）、フォスフィンスルフィド類（例えば、トリメチルフォスフィンスルフィド）、チオヒダントイン類、4-オキソ-オキサゾリジン-2-チオン類、ジスルフィド類またはポリスルフィド類（例えば、ジモルフォリンジスルフィド、シスチン、レンチオニン）、ポリチオン酸塩、元素

状硫黄などの公知の硫黄化合物および活性ゼラチンなども用いることができる。  
特にチオ硫酸塩、チオ尿素類とローダニン類が好ましい。

#### 【0091】

セレン増感においては、不安定セレン化合物を用い、特公昭43-13489号、同44-15748号、特開平4-25832号、同4-109340号、同4-271341号、同5-40324号、同5-11385号、特願平4-202415号、同4-330495号、同4-333030号、同5-4203号、同5-4204号、同5-106977号、同5-236538号、同5-241642号、同5-286916号などに記載されているセレン化合物を用いる事が出来る。

#### 【0092】

具体的には、コロイド状金属セレン、セレノ尿素類（例えば、N，N-ジメチルセレノ尿素、トリフルオルメチルカルボニルトリメチルセレノ尿素、アセチルトリメチルセレノ尿素）、セレノアミド類（例えば、セレノアミド，N，N-ジエチルフェニルセレノアミド）、フォスフィンセレニド類（例えば、トリフェニルフォスフィンセレニド、ペンタフルオロフェニルトリフェニルフォスフィンセレニド）、セレノフォスフェート類（例えば、トリ-p-トリルセレノフォスフェート、トリ-n-ブチルセレノフォスフェート）、セレノケトン類（例えば、セレノベンゾフェノン）、イソセレノシアネート類、セレノカルボン酸類、セレノエステル類、ジアシルセレニド類などを用いればよい。またさらに、特公昭46-4553号、同52-34492号などに記載の非不安定セレン化合物、例えば亜セレン酸、セレノシアン酸塩、セレナゾール類、セレニド類なども用いる事が出来る。特に、フォスフィンセレニド類、セレノ尿素類とセレノシアン酸塩が好ましい。

#### 【0093】

テルル増感においては、不安定テルル化合物を用い、特開平4-224595号、同4-271341号、同4-333043号、同5-303157号、同6-27573号、同6-175258号、同6-180478号、同6-208186号、同6-208184号、同6-317867号、同7-14057

9号、同7-301879号、同7-301880号などに記載されている不安定テルル化合物を用いる事が出来る。

#### 【0094】

具体的には、フォスフィンテルリド類（例えば、ブチルージソプロピルフォスフィンテルリド、トリブチルフォスフィンテルリド、トリブトキシフォスフィンテルリド、エトキシジフェニルフォスフィンテルリド）、ジアシル（ジ）テルリド類（例えば、ビス（ジフェニルカルバモイル）ジテルリド、ビス（N-フェニル-N-メチルカルバモイル）ジテルリド、ビス（N-フェニル-N-メチルカルバモイル）テルリド、ビス（N-フェニル-N-ベンジルカルバモイル）テルリド、ビス（エトキシカルボニル）テルリド）、テルロ尿素類（例えば、N, N'-ジメチルエチレンテルロ尿素、N, N'-ジフェニルエチレンテルロ尿素）テルロアミド類、テルロエステル類などを用いれば良い。特に、ジアシル（ジ）テルリド類とフォスフィンテルリド類が好ましく、特に特開平11-65021号段落番号0030に記載の文献に記載の化合物、特開平5-313284号中の一般式（II），（III），（IV）で示される化合物がより好ましい。

#### 【0095】

特に本発明のカルコゲン増感においてはセレン増感とテルル増感が好ましく、特にテルル増感が好ましい。

#### 【0096】

金増感においては、P. Grafkides 著、Chimie et Physique Photographique（Paul Momtel 社刊、1987年、第5版）、Research Disclosure 誌307巻307105号に記載されている金増感剤を用いることができる。具体的には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレニドなどでありこれらにくわえて、米国特許第2642361号、同5049484号、同5049485号、同5169751号、同5252455号、ベルギー特許第691857などに記載の金化合物も用いることが出来る。また P. Grafkides 著、Chimie et Physique Photographique（Paul Momtel 社刊、1987年、第5版）、

Research Disclosure誌307巻307105号に記載されている金以外の、白金、パラジウム、イリジウムなどの貴金属塩を用いる事も出来る。

#### 【0097】

金増感は単独で用いることもできるが、前記のカルコゲン増感と組み合わせて用いることが好ましい。具体的には金硫黄増感、金セレン増感、金テルル増感、金硫黄セレン増感、金硫黄テルル増感、金セレンテルル増感、金硫黄セレンテルル増感である。

#### 【0098】

本発明においては、化学増感は粒子形成後で塗布前であればいかなる時期でも可能であり、脱塩後、(1) 分光増感前、(2) 分光増感と同時、(3) 分光増感後、(4) 塗布直前等があり得る。

#### 【0099】

本発明で用いられるカルコゲン増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-8}$ ～ $10^{-1}$ モル、好ましくは $10^{-7}$ ～ $10^{-2}$ モル程度を用いる。

#### 【0100】

同様に、本発明で用いられる金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀1モル当たり $10^{-7}$ モル～ $10^{-2}$ モル、より好ましくは $10^{-6}$ モル～ $5 \times 10^{-3}$ モルである。この乳剤を化学増感する環境条件としてはいかなる条件でも選択可能ではあるが、pAgとしては8以下、好ましくは7.0以下より6.5以下、とくに6.0以下、およびpAgが1.5以上、好ましくは2.0以上、特に好ましくは2.5以上の条件であり、pHとしては3～10、好ましくは4～9、温度としては20～95℃、好ましくは25～80℃程度である。

#### 【0101】

本発明においてカルコゲン増感や金増感に加えて、さらに還元増感も併用することができる。とくにカルコゲン増感と併用するのが好ましい。

還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素、ジメ

チルアミンボランが好ましく、その他に塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることが好ましい。還元増感剤の添加は、結晶成長から塗布直前の調製工程までの感光乳剤製造工程のどの過程でもよい。また、乳剤の pH を 8 以上または pAg を 4 以下に保持して熟成することにより還元増感することも好ましく、粒子形成中に銀イオンのシングルアディション部分を導入することにより還元増感することも好ましい。

還元増感剤の添加量としては、同様に種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀 1 モル当たり  $10^{-7}$  モル～ $10^{-1}$  モル、より好ましくは  $10^{-6}$  モル～ $5 \times 10^{-2}$  モルである。

#### 【0102】

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開第 293,917 号公報に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、金増感、カルコゲン増感、の少なくとも 1 つの方法で化学増感されていることが高感度の熱現像感光材料を設計する点から好ましい。

#### 【0103】

9) 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物

本発明における熱現像感光材料は、1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物を含有することが好ましい。該化合物は、単独、あるいは前記の種々の化学増感剤と併用して用いられ、ハロゲン化銀の感度増加をもたらすことができる。

#### 【0104】

本発明の熱現像感光材料に含有される 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物とは以下のタイプ 1～5 から選ばれる化合物である。

#### 【0105】

(タイプ 1)

1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続き結合開裂反応を伴って、さらに 2 電子以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ 2)

1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続き結合開裂反応を伴って、さらにもう 1 電子を放出し得る化合物で、かつ同じ分子内にハロゲン化銀への吸着性を 2 つ以上有する化合物。

(タイプ 3)

1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続き結合形成過程を経た後に、さらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ 4)

1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続き分子内の環開裂反応を経た後に、さらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ 5)

X-Y で表される化合物において X は還元性を、Y は脱離基を表し、X で表される還元性が 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続き X-Y 結合の開裂反応を伴って Y を脱離して X ラジカルを生成し、そこからさらにもう 1 電子を放出し得る化合物。

#### 【0106】

上記タイプ 1 およびタイプ 3～5 の化合物のうち好ましいものは、「分子内にハロゲン化銀への吸着性を有する化合物」であるか、または「分子内に、分光増感色素の部分構造を有する化合物」である。より好ましくは「分子内にハロゲン化銀への吸着性を有する化合物」である。タイプ 1～4 の化合物はより好ましくは「2 つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物」である。

#### 【0107】

タイプ 1～5 の化合物について詳細に説明する。

タイプ 1 の化合物において「結合開裂反応」とは具体的に炭素-炭素、炭素-ケイ素、炭素-水素、炭素-ホウ素、炭素-スズ、炭素-ゲルマニウムの各元素間の結合の開裂を意味し、炭素-水素結合の開裂がさらにこれらに付随してもよ



い。タイプ1の化合物は1電子酸化されて1電子酸化体となった後に、初めて結合開裂反応を伴って、さらに2電子以上（好ましくは3電子以上）の電子を放出し得る化合物である。

## 【0108】

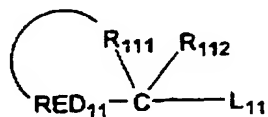
タイプ1の化合物のうち好ましい化合物は一般式（A）、一般式（B）、一般式（1）、一般式（2）または一般式（3）で表される。

## 【0109】

一般式（A）

## 【化11】

一般式（A）

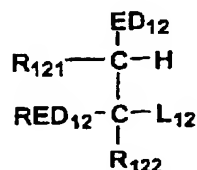


## 【0110】

一般式（B）

## 【化12】

一般式（B）



## 【0111】

一般式（A）においてRED<sub>11</sub>は1電子酸化され得る還元性基を表し、L<sub>11</sub>は脱離基を表す。R<sub>112</sub>は水素原子または置換基を表す。R<sub>111</sub>は炭素原子（C）およびRED<sub>11</sub>と共に、5員もしくは6員の芳香族環（芳香族ヘテロ環を含む）のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体、もしくはオクタヒドロ体に相当する環状構造を形成し得る非金属原子団を表す。

## 【0112】

一般式（B）においてRED<sub>12</sub>は1電子酸化され得る還元性基を表し、L<sub>12</sub>は

脱離基を表す。R<sub>121</sub>およびR<sub>122</sub>は、それぞれ水素原子または置換基を表す。E D<sub>12</sub>は電子供与性基を表す。一般式 (B) においてR<sub>121</sub>とR E D<sub>12</sub>、R<sub>121</sub>とR<sub>122</sub>、またはE D<sub>12</sub>とR E D<sub>12</sub>とは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

### 【0113】

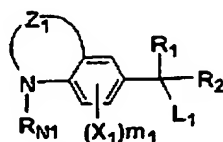
これら一般式 (A) または一般式 (B) で表される化合物は、R E D<sub>11</sub>またはR E D<sub>12</sub>で表される還元性基が1電子酸化された後、自発的にL<sub>11</sub>またはL<sub>12</sub>を結合開裂反応により離脱することで、これに伴いさらに電子を2つ以上、好ましくは3つ以上放出し得る化合物である。

### 【0114】

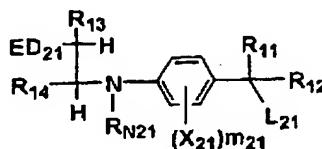
一般式 (1)、一般式 (2)、一般式 (3)

#### 【化13】

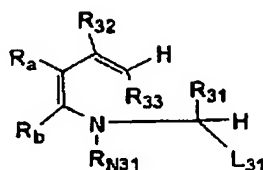
一般式 (1)



一般式 (2)



一般式 (3)



### 【0115】

一般式 (1) においてZ<sub>1</sub>は窒素原子およびベンゼン環の2つの炭素原子と共に6員環を形成し得る原子団を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>N1</sub>はそれぞれ水素原子または置換基を表し、X<sub>1</sub>はベンゼン環に置換可能な置換基を表し、m<sub>1</sub>は0～3の整数を表し、L<sub>1</sub>は脱離基を表す。一般式 (2) においてE D<sub>21</sub>は電子供与性基を表し、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>N21</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>はそれぞれ水素原子または置換基を表し、X<sub>21</sub>はベンゼン環に置換可能な置換基を表し、m<sub>21</sub>は0～3の整数を表し、L<sub>21</sub>は脱離基を表す。R<sub>N21</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、X<sub>21</sub>およびE D<sub>21</sub>は、互いに結合して環

状構造を形成していてもよい。一般式(3)において $R_{32}$ 、 $R_{33}$ 、 $R_{31}$ 、 $R_{N31}$ 、 $R_a$ 、 $R_b$ はそれぞれ水素原子または置換基を表し、 $L_{31}$ は脱離基を表す。但し $R_{N31}$ がアリール基以外の基を表す時、 $R_a$ および $R_b$ は互いに結合して芳香族環を形成する。

#### 【0116】

これら化合物は1電子酸化された後、自発的に $L_1$ 、 $L_{21}$ 、または $L_{31}$ を結合開裂反応により離脱することで、これに伴いさらに電子を2つ以上、好ましくは3つ以上放出し得る化合物である。

#### 【0117】

以下、先ず一般式(A)で表される化合物について詳しく説明する。

一般式(A)において $RED_{11}$ で表される1電子酸化され得る還元性基は、後述する $R_{111}$ と結合して特定の環形成をし得る基であり、具体的には次の1価基から環形成をするのに適切な箇所の水素原子1個を除いた2価基が挙げられる。例えば、アルキルアミノ基、アリールアミノ基(アニリノ基、ナフチルアミノ基等)、ヘテロ環アミノ基(ベンズチアゾリルアミノ基、ピロリルアミノ基等)、アルキルチオ基、アリールチオ基(フェニルチオ基等)、ヘテロ環チオ基、アルコキシ基、アリールオキシ基(フェノキシ基等)、ヘテロ環オキシ基、アリール基(フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等)、芳香族または非芳香族のヘテロ環基(5員~7員の、単環もしくは縮合環の、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、セレン原子のうち少なくとも1つのヘテロ原子を含むヘテロ環で、その具体例としては、例えばテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロキナゾリン環、インドリン環、インドール環、インダゾール環、カルバゾール環、フェノキサジン環、フェノチアジン環、ベンズチアゾリン環、ピロール環、イミダゾール環、チアゾリン環、ピペリジン環、ピロリジン環、モルホリン環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、メチレンジオキシフェニル環等が挙げられる)である(以後、便宜上 $RED_{11}$ は1価基名として記述する)。 $RED_{11}$ は置換基を有していてもよい。

#### 【0118】

本発明において置換基とは、特に説明がない限り、以下の基から選ばれる置換基を意味する。ハロゲン原子、アルキル基（アラルキル基、シクロアルキル基、活性メチン基等を含む）、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基（置換する位置は問わない）、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基（例えばピリジニオ基、イミダゾリオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基）、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基またはその塩、スルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、カルボンイミドイル基、チオカルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基（エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む）、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、アンモニオ基、オキサモイルアミノ基、（アルキルもしくはアリール）スルホニルウレイド基、アシルウレイド基、アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、メルカプト基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）チオ基、（アルキルまたはアリール）スルホニル基、（アルキルまたはアリール）スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基またはその塩、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、等が挙げられる。これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。

#### 【0119】

RED<sub>11</sub>として好ましくは、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリール基、芳香族または非芳香族のヘテロ環基であり、さらに好ましくはアリールアミノ基（特にアニリノ基）、アリール基（特にフェニル基）である。これらが置換基を有する時、置換基として好ましくはハロゲン原子、アル

キル基、アルコキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基である。

但し  $RED_{11}$  がアリール基を表す時、アリール基は少なくとも1つの「電子供与性基」を有していることが好ましい。ここに「電子供与性基」とは、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、活性メチン基、窒素原子を環内に少なくとも1つ含む5員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基（例えばインドリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンズイミダゾリル基、チアゾリル基、ベンズチアゾリル基、インダゾリル基など）、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基（ピロリジニル基、インドリニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリノ基などで環状のアミノ基とも呼べる基）である。ここで活性メチン基とは2つの「電子求引性基」で置換されたメチン基を意味し、ここに「電子求引性基」とはアシル基、アルコシキカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボンイミドイル基を意味する。ここで2つの電子求引性基は互いに結合して環状構造をとっていてもよい。

#### 【0120】

一般式 (A) において  $L_{11}$  は、具体的にはカルボキシ基もしくはその塩、シリル基、水素原子、トリアリールホウ素アニオン、トリアルキルスタニル基、トリアルキルゲルミル基、または  $-CR_{C1}R_{C2}R_{C3}$  基を表す。ここにシリル基とは具体的にトリアルキルシリル基、アリールジアルキルシリル基、トリアリールシリル基などを表し、任意の置換基を有していてもよい。

#### 【0121】

$L_{11}$  がカルボキシ基の塩を表すとき、塩を形成するカウンターイオンとしてはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、重金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどが挙げられ、好ましくはアルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンであり、アルカリ金属イオン（特に  $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$  イオン）が最も好ましい。

## 【0122】

$L_{11}$ が $-CR_{C1}R_{C2}R_{C3}$ 基を表す時、ここに $R_{C1}$ 、 $R_{C2}$ 、 $R_{C3}$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基を表し、これらが互いに結合して環状構造を形成していてもよく、さらに任意の置換基を有していてもよい。但し、 $R_{C1}$ 、 $R_{C2}$ 、 $R_{C3}$ のうち1つが水素原子もしくはアルキル基を表す時、残る2つが水素原子もしくはアルキル基を表すことはない。 $R_{C1}$ 、 $R_{C2}$ 、 $R_{C3}$ として好ましくは、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基（特にフェニル基）、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環基、アルコキシ基、ヒドロキシ基で、具体的にその例を挙げると、フェニル基、p-ジメチルアミノフェニル基、p-メトキシフェニル基、2,4-ジメトキシフェニル基、p-ヒドロキシフェニル基、メチルチオ基、フェニルチオ基、フェノキシ基、メトキシ基、エトキシ基、ジメチルアミノ基、N-メチルアニリノ基、ジフェニルアミノ基、モルホリノ基、チオモルホリノ基、ヒドロキシ基などが挙げられる。またこれらが互いに結合して環状構造を形成する場合の例としては1,3-ジチオラン-2-イル基、1,3-ジチアン-2-イル基、N-メチル-1,3-チアゾリジン-2-イル基、N-ベンジル-ベンゾチアゾリジン-2-イル基などが挙げられる。

## 【0123】

$-CR_{C1}R_{C2}R_{C3}$ 基が、 $R_{C1}$ 、 $R_{C2}$ 、 $R_{C3}$ についてそれぞれ上述した範囲内で選択された結果として、一般式(A)から $L_{11}$ を除いた残基と同じ基を表す場合もまた好ましい。

## 【0124】

一般式(A)において $L_{11}$ は、好ましくはカルボキシ基またはその塩、および水素原子である。より好ましくはカルボキシ基またはその塩である。

## 【0125】

$L_{11}$ が水素原子を表す時、一般式(A)で表される化合物は、分子内に内在する塩基部位を有していることが好ましい。この塩基部位の作用により、一般式(

A) で表される化合物が酸化された後、 $L_{11}$  で表される水素原子が脱プロトン化されて、ここからさらに電子が放出されるのである。

#### 【0126】

ここに塩基とは、具体的に約 1 ～ 約 10 の pKa を示す酸の共役塩基である。例えば含窒素ヘテロ環類（ピリジン類、イミダゾール類、ベンゾイミダゾール類、チアゾール類など）、アニリン類、トリアルキルアミン類、アミノ基、炭素酸類（活性メチレンアニオンなど）、チオ酢酸アニオン、カルボキシレート（ $-COO^-$ ）、サルフェート（ $-SO_3^-$ ）、またはアミノキシド（ $>N^+(O^-)-$ ）などが挙げられる。好ましくは約 1 ～ 約 8 の pKa を示す酸の共役塩基であり、カルボキシレート、サルフェート、またはアミノキシドがより好ましく、カルボキシレートが特に好ましい。これらの塩基がアニオンを有する時、対カチオンを有していてもよく、その例としてはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、重金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。これら塩基は、任意の位置で一般式 (A) で表される化合物に連結される。これら塩基部位が結合する位置としては、一般式 (A) の  $RED_{11}$ 、 $R_{111}$ 、 $R_{112}$  の何れでもよく、またこれらの基の置換基に連結していてもよい。

#### 【0127】

一般式 (A) において  $R_{112}$  は水素原子または炭素原子に置換可能な置換基を表す。但し  $R_{112}$  が  $L_{11}$  と同じ基を表すことはない。

$R_{112}$  は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基（フェニル基など）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、ベンジルオキシ基など）、ヒドロキシ基、アルキルチオ基（メチルチオ基、ブチルチオ基など）、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、フェニル基、アルキルアミノ基である。

#### 【0128】

一般式 (A) において  $R_{111}$  が形成する環状構造とは、5 員もしくは 6 員の芳香族環（芳香族ヘテロ環を含む）のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体もしくはオクタヒドロ体に相当する環構造で、ここにヒドロ体とは、芳香族環（芳香族ヘテ

口環を含む)に内在する炭素-炭素2重結合(または炭素-窒素2重結合)が部分的に水素化された環構造を意味し、テトラヒドロ体とは2つの、ヘキサヒドロ体とは3つの、オクタヒドロ体とは4つの、炭素-炭素2重結合(または炭素-窒素2重結合)が水素化された構造を意味する。水素化されることで芳香族環は、部分的に水素化された非芳香族の環構造となる。

#### 【0129】

具体的には、ピロリジン環、イミダゾリジン環、チアゾリジン環、ピラゾリジン環およびオキサゾリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、ピペラジン環、テトラリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、およびテトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロカルバゾール環、オクタヒドロフェナントリジン環等が挙げられる。これらの環構造は任意の置換基を有していてもよい。

#### 【0130】

R<sub>111</sub>が形成する環状構造としてさらに好ましくは、ピロリジン環、イミダゾリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、ピペラジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロカルバゾール環であり、特に好ましくは、ピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、テトラヒドロキノキサリン環であり、最も好ましくはピロリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環である。

#### 【0131】

一般式(B)においてRED<sub>12</sub>、L<sub>12</sub>は、それぞれ一般式(A)のRED<sub>11</sub>、L<sub>11</sub>に同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。但し、RED<sub>12</sub>は下記の環状構造を形成する場合以外は1価基であり、具体的にはRED<sub>11</sub>で記載した1価基名の基が挙げられる。R<sub>121</sub>およびR<sub>122</sub>は一般式(A)のR<sub>112</sub>に同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。ED<sub>12</sub>は電子供与性基を表す。R<sub>121</sub>とRED<sub>12</sub>、R<sub>121</sub>とR<sub>122</sub>、またはED<sub>12</sub>とRED<sub>12</sub>とは、互いに結



合して環状構造を形成していてもよい。

### 【0132】

一般式 (B) において  $ED_{12}$  で表される電子供与性基とは、 $RED_{11}$  がアリアル基を表すときの置換基として説明した電子供与性基と同じものである。 $ED_{12}$  として好ましくはヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、アルキルアミノ基、アリアルアミノ基、活性メチン基、窒素原子を環内に少なくとも 1 つ含む 5 員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、およびこれら電子供与性基で置換されたフェニル基であり、さらにヒドロキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、アルキルアミノ基、アリアルアミノ基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、およびこれら電子供与性基で置換されたフェニル基（例えば *p*-ヒドロキシフェニル基、*p*-ジアルキルアミノフェニル基、*o*-, *p*-ジアルコキシフェニル基等）がより好ましい。

### 【0133】

一般式 (B) において  $R_{121}$  と  $RED_{12}$ 、 $R_{122}$  と  $R_{121}$ 、または  $ED_{12}$  と  $RED_{12}$  とは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。ここで形成される環状構造とは、非芳香族の炭素環もしくはヘテロ環であって、5 員～7 員環の単環または縮合環で、置換もしくは無置換の環状構造である。 $R_{121}$  と  $RED_{12}$  とが環構造を形成するとき、その具体例としては、一般式 (A) において  $R_{111}$  が形成する環状構造の例として挙げたものに加えて、ピロリン環、イミダゾリン環、チアゾリン環、ピラゾリン環、オキサゾリン環、インダン環、モルホリン環、インドリン環、テトラヒドロ-1, 4-オキサジン環、2, 3-ジヒドロベンゾ-1, 4-オキサジン環、テトラヒドロ-1, 4-チアジン環、2, 3-ジヒドロベンゾ-1, 4-チアジン環、2, 3-ジヒドロベンゾフラン環、2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン環等が挙げられる。 $ED_{12}$  と  $RED_{12}$  とが環構造を形成するとき、 $ED_{12}$  は好ましくはアミノ基、アルキルアミノ基、アリアルアミノ基を表し、形成される環構造の具体例としては、テトラヒドロピラジン環、ピペラジン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロイソキノリン環などが挙げられる。 $R_{122}$  と  $R_{121}$  とが環構造を形成するとき、その具体例としてはシクロヘキ

サン環、シクロペンタン環などが挙げられる。

#### 【0134】

次に一般式(1)～(3)について説明する。

一般式(1)～(3)において $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{31}$ は、一般式(A)の $R_{112}$ と同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。 $L_1$ 、 $L_{21}$ 、 $L_{31}$ は、一般式(A)の $L_{11}$ について説明した中で具体例として挙げた基と同じ脱離基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。 $X_1$ 、 $X_{21}$ で表される置換基としては、一般式(A)の $RED_{11}$ が置換基を有する時の置換基の例と同じであり、好ましい範囲も同じである。 $m_1$ 、 $m_{21}$ は好ましくは0～2の整数であり、より好ましくは0または1である。

#### 【0135】

$R_{N1}$ 、 $R_{N21}$ 、 $R_{N31}$ が置換基を表す時、置換基としてはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基が好ましく、これらはさらに任意の置換基を有していてもよい。 $R_{N1}$ 、 $R_{N21}$ 、 $R_{N31}$ は水素原子、アルキル基またはアリール基が好ましく、水素原子またはアルキル基がより好ましい。

#### 【0136】

$R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{33}$ 、 $R_a$ 、 $R_b$ が置換基を表す時、置換基として好ましくは、アルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基などである。

#### 【0137】

一般式(1)において $Z_1$ が形成する6員環は、一般式(1)のベンゼン環と縮合した非芳香族のヘテロ環であり、具体的には縮合するベンゼン環も含めた環構造としてテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロキナゾリン環であり、好ましくはテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環である。これらは置換基を有していてもよい。

#### 【0138】

一般式(2)において $ED_{21}$ は、一般式(B)の $ED_{12}$ と同義の基であり、そ

の好ましい範囲もまた同じである。

#### 【0139】

一般式(2)において $R_{N21}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $X_{21}$ および $ED_{21}$ のいずれか2つは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。ここで $R_{N21}$ と $X_{21}$ が結合して形成される環状構造とは、好ましくはベンゼン環と縮合した5員～7員の非芳香族の炭素環もしくはヘテロ環であって、その具体例としては、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、インドリン環、2,3-ジヒドロ-5,6-ベンゾ-1,4-チアジン環などが挙げられる。好ましくはテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、インドリン環である。

#### 【0140】

一般式(3)において $R_{N31}$ がアリール基以外の基を表す時、 $R_a$ および $R_b$ は互いに結合して芳香族環を形成する。ここに芳香族環とはアリール基(例えばフェニル基、ナフチル基)および芳香族ヘテロ環基(例えばピリジン環基、ピロール環基、キノリン環基、インドール環基など)であり、アリール基が好ましい。該芳香族環基は任意の置換基を有していてもよい。

一般式(3)において $R_a$ および $R_b$ は、互いに結合して芳香族環(特にフェニル基)を形成する場合が好ましい。

#### 【0141】

一般式(3)において $R_{32}$ は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、アミノ基などであり、ここに $R_{32}$ がヒドロキシ基を表す時、同時に $R_{33}$ が「電子求引性基」を表す場合も好ましい例の1つである。ここに「電子求引性基」とは、先に説明したものと同一であり、アシル基、アルコシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基が好ましい。

#### 【0142】

次にタイプ2の化合物について説明する。

タイプ2の化合物において「結合開裂反応」とは炭素-炭素、炭素-ケイ素、炭素-水素、炭素-ホウ素、炭素-スズ、炭素-ゲルマニウムの各元素間の結合の開裂を意味し、炭素-水素結合の開裂がこれに付随してもよい。

#### 【0143】

タイプ2の化合物は分子内にハロゲン化銀への吸着性基を2つ以上（好ましくは2～6つ、より好ましくは2～4つ）有する化合物である。より好ましくは2つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物である。吸着性基の数は、好ましくは2～6、さらに好ましくは2～4が良い。吸着性基については後述する。

【0144】

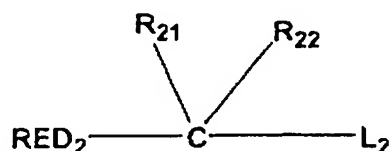
タイプ2の化合物のうち好ましい化合物は一般式（C）で表される。

【0145】

一般式（C）

【化14】

一般式（C）



【0146】

ここに一般式（C）で表される化合物は、 $\text{RED}_2$ で表される還元性基が1電子酸化された後、自発的に $\text{L}_2$ を結合開裂反応により離脱することで、これに伴いさらに電子を1つ放出し得る化合物である。

【0147】

一般式（C）において $\text{RED}_2$ は一般式（B）の $\text{RED}_{12}$ と同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。 $\text{L}_2$ は一般式（A）の $\text{L}_{11}$ について説明したのと同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。なお $\text{L}_2$ がシリル基を表す時、該化合物は分子内に、2つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物である。 $\text{R}_{21}$ 、 $\text{R}_{22}$ は水素原子または置換基を表し、これらは一般式（A）の $\text{R}_{112}$ と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。 $\text{RED}_2$ と $\text{R}_{21}$ とは互いに結合して環構造を形成していてもよい。

【0148】

ここで形成される環構造とは、5員～7員の、単環もしくは縮合環の、非芳香族の炭素環またはヘテロ環であり、置換基を有していてもよい。但し該環構造が

、芳香族環または芳香族ヘテロ環のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体もしくはオクタヒドロ体に相当する環構造であることはない。環構造として好ましくは、芳香族環または芳香族ヘテロ環のジヒドロ体に相当する環構造で、その具体例としては、例えば2-ピロリン環、2-イミダゾリン環、2-チアゾリン環、1, 2-ジヒドロピリジン環、1, 4-ジヒドロピリジン環、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン環、2, 3-ジヒドロベンゾフラン環、ベンゾ- $\alpha$ -ピラン環、1, 2-ジヒドロキノリン環、1, 2-ジヒドロキナゾリン環、1, 2-ジヒドロキノキサリン環などが挙げられ、好ましくは2-イミダゾリン環、2-チアゾリン環、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、1, 2-ジヒドロピリジン環、1, 2-ジヒドロキノリン環、1, 2-ジヒドロキナゾリン環、1, 2-ジヒドロキノキサリン環などであり、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、1, 2-ジヒドロキノリン環がより好ましく、インドリン環が特に好ましい。

#### 【0149】

次にタイプ3の化合物について説明する。

タイプ3の化合物において「結合形成過程」とは炭素-炭素、炭素-窒素、炭素-硫黄、炭素-酸素などの原子間結合の形成を意味する。

#### 【0150】

タイプ3の化合物は好ましくは、1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続いて分子内に共存する反応性基部位（炭素-炭素2重結合部位、炭素-炭素3重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位）と反応して結合を形成した後に、さらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得ることを特徴とする化合物である。

#### 【0151】

さらに詳細に述べるとタイプ3の化合物は、1電子酸化されて生成するその1電子酸化体（カチオンラジカル種、またはそこからプロトンの脱離により生成する中性のラジカル種）が、同じ分子内に共存する上記反応性基と反応し、結合を形成して、分子内に新たに環構造を有するラジカル種を生成する。そしてこのラ

ジカル種から、直接もしくはプロトンの脱離を伴って、2電子目の電子が放出される特徴を有している。

### 【0152】

そしてさらにタイプ3の化合物の中には、そうして生成した2電子酸化体がその後、ある場合には加水分解反応を受けた後に、またある場合には直接プロトンの移動を伴う互変異性化反応を起して、そこからさらに1電子以上、通常2電子以上の電子を放出する場合がある。あるいはまたこうした互変異性化反応を経由せずに直接2電子酸化体から、さらに1電子以上、通常2電子以上の電子を放出する能力を有しているものも含まれる。

### 【0153】

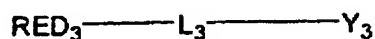
タイプ3の化合物は好ましくは、一般式(D)で表される。

### 【0154】

一般式(D)

### 【化15】

一般式(D)



### 【0155】

一般式(D)においてRED<sub>3</sub>は1電子酸化され得る還元性基を表し、Y<sub>3</sub>はRED<sub>3</sub>が1電子酸化された後に反応する反応性基部位を表し、具体的には炭素-炭素2重結合部位、炭素-炭素3重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位を含む有機基を表す。L<sub>3</sub>はRED<sub>3</sub>とY<sub>3</sub>とを連結する連結基を表す。

### 【0156】

RED<sub>3</sub>は一般式(B)のRED<sub>12</sub>と同義の基を表し、好ましくはアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリール基、芳香族または非芳香族のヘテロ環基(特に含窒素ヘテロ環基が好ましい)であり、さらに好ましくはアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリール基、芳香族または非芳香族のヘテロ環基であり、このうちヘテロ環基に関しては、テトラヒ

ドロキノリン環基、テトラヒドロキノキサリン環基、テトラヒドロキナゾリン環基、インドリン環基、インドール環基、カルバゾール環基、フェノキサジン環基、フェノチアジン環基、ベンゾチアゾリン環基、ピロール環基、イミダゾール環基、チアゾール環基、ベンゾイミダゾール環基、ベンゾイミダゾリン環基、ベンゾチアゾリン環基、3, 4-メチレンジオキシフェニル-1-イル基などが好ましい。

RED<sub>3</sub>として特に好ましくはアリールアミノ基（特にアニリノ基）、アリール基（特にフェニル基）、芳香族または非芳香族のヘテロ環基である。

#### 【0157】

ここでRED<sub>3</sub>がアリール基を表す時、アリール基は少なくとも1つの「電子供与性基」を有していることが好ましい。「電子供与性基」は先に説明したものと同一である。

#### 【0158】

RED<sub>3</sub>がアリール基を表す時、そのアリール基の置換基としてより好ましくはアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基であり、さらに好ましくはアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基であり、最も好ましくはアルキルアミノ基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基である。

#### 【0159】

Y<sub>3</sub>で表される炭素-炭素2重結合部位を含む有機基（例えばビニル基）が置換基を有するとき、その置換基として好ましくは、アルキル基、フェニル基、アシル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、電子供与基などであり、ここに電子供与性基として好ましくは、アルコキシ基、ヒドロキシ基（シリル基で保護されていてもよく、例えばトリメチルシリルオキシ基、*t*-ブチルジメチルシリルオキシ基、トリフェニルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、フェニルジメチルシリルオキシ基などが挙げられる）、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、スルホンアミド基、活性メチン基、メルカプト基、アルキルチオ基、およびこれら電子供与性基を置換基に有するフェニル基

である。

#### 【0160】

なおここで炭素-炭素2重結合部位を含む有機基が置換基としてヒドロキシ基を有する時、 $Y_3$ は右記部分構造： $>C_1=C_2(-OH)-$ を含むことになるが、これは互変異性化して右記部分構造： $>C_1H-C_2(=O)-$ となっても良い。さらにこの場合に、該 $C_1$ 炭素に置換する置換基が電子求引性基である場合もまた好ましく、この場合 $Y_3$ は「活性メチレン基」または「活性メチン基」の部分構造を有することになる。このような活性メチレン基または活性メチン基の部分構造を与え得る電子求引性基とは、上述の「活性メチン基」の説明の中で説明したものと同一である。

#### 【0161】

$Y_3$ で表される炭素-炭素3重結合部位を含む有機基（例えばエチニル基）が置換基を有するとき、その置換基としてはアルキル基、フェニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、電子供与基などが好ましい。

#### 【0162】

$Y_3$ が芳香族基部位を含む有機基を表す時、芳香族基として好ましくは電子供与性基を置換基として有するアリール基（特にフェニル基が好ましい）またはインドール環基で、ここに電子供与性基として好ましくは、ヒドロキシ基（シリル基で保護されていてもよい）、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、活性メチン基、スルホンアミド基、メルカプト基である。

#### 【0163】

$Y_3$ がベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位を含む有機基を表す時、ベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基として好ましくはアニリン構造を部分構造として内在するもので、例えば、インドリン環基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン環基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノキサリン環基、4-キノロン環基などが挙げられる。

#### 【0164】

$Y_3$ で表される反応性基としてより好ましくは、炭素-炭素2重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基を含む有機基である。さら



に好ましくは、炭素-炭素 2 重結合部位、電子供与性基を置換基として有するフェニル基、インドール環基、アニリン構造を部分構造として内在するベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基である。ここに炭素-炭素 2 重結合部位は少なくとも 1 つの電子供与性基を置換基として有することがより好ましい。

#### 【0165】

$Y_3$ で表される反応性基が、これまでに説明した範囲から選択された結果として、 $RED_3$ で表される還元性基と同じ部分構造を有する場合もまた、一般式 (D) で表される化合物の好ましい例である。

#### 【0166】

$L_3$ は、 $RED_3$ と $Y_3$ とを連結する連結基を表し、具体的には単結合、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロ環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_N-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-P(=O)-$ の各基の単独、またはこれらの基の組み合わせからなる基を表す。ここに $R_N$ は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表す。 $L_3$ で表される連結基は任意の置換基を有していてもよい。 $L_3$ で表される連結基は、 $RED_3$ および $Y_3$ で表される基の任意の位置で、それぞれの任意の 1 個の水素原子と置換する形で、連結され得る。

#### 【0167】

$L_3$ の好ましい例としては、単結合、アルキレン基（特にメチレン基、エチレン基、プロピレン基）、アリーレン基（特にフェニレン基）、 $-C(=O)-$ 基、 $-O-$ 基、 $-NH-$ 基、 $-N$ （アルキル基）基、およびこれらの基の組み合わせからなる 2 価の連結基が挙げられる。

#### 【0168】

$L_3$ で表される基は、 $RED_3$ が酸化されて生成するカチオンラジカル種 ( $X^+\cdot$ )、またはそこからプロトンの脱離を伴って生成するラジカル種 ( $X\cdot$ ) と、 $Y_3$ で表される反応性基とが反応して結合形成する際、これに関わる原子団が、 $L_3$ を含めて 3～7 員の環状構造を形成しうることが好ましい。この為にはラジカル種 ( $X^+\cdot$  または  $X\cdot$ )、 $Y$ で表される反応性基、および $L$ が、3～7 個の原子団で連結されていることが好ましい。

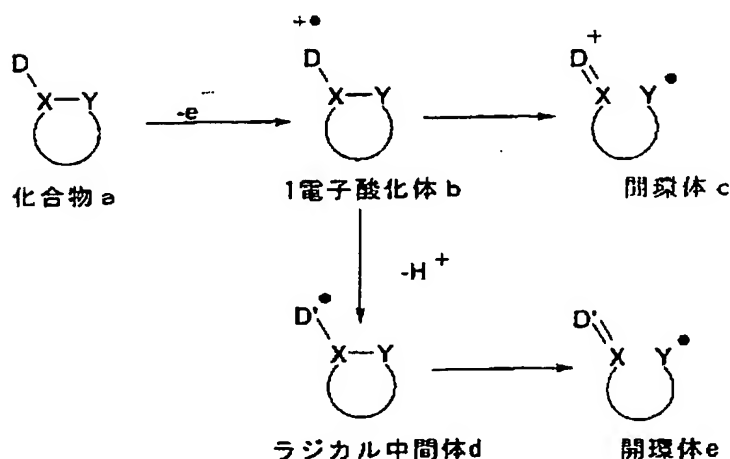
#### 【0169】

次にタイプ4の化合物について説明する。

タイプ4の化合物は還元性基の置換した環構造を有する化合物であり、該還元性基が1電子酸化された後、環構造の開裂反応を伴ってさらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出しうる化合物である。ここで言う環構造の開裂反応とは、下記で表される形式のものを意味する。

【0170】

【化16】



【0171】

式中、化合物aはタイプ4の化合物を表す。化合物a中、Dは還元性基を表し、X、Yは環構造中の1電子酸化後に開裂する結合を形成している原子を表す。まず化合物aが1電子酸化されて1電子酸化体bを生成する。ここからD-Xの単結合が2重結合になると同時にX-Yの結合が切断され開環体cが生成する。あるいはまた1電子酸化体bからプロトンの脱離を伴ってラジカル中間体dが生成し、ここから同様に開環体eを生成する経路をとる場合もある。このように生成した開環体cまたはeから、引き続きさらに1つ以上の電子が放出される点に本発明の化合物の特徴がある。

【0172】

タイプ4の化合物が有する環構造とは、3～7員環の炭素環またはヘテロ環であり、単環もしくは縮環の、飽和もしくは不飽和の非芳香族の環を表す。好ましくは飽和の環構造であり、より好ましくは3員環あるいは4員環である。好まし

い環構造としてはシクロプロパン環、シクロブタン環、オキシラン環、オキセタン環、アジリジン環、アゼチジン環、エピスルフィド環、チエタン環が挙げられる。より好ましくはシクロプロパン環、シクロブタン環、オキシラン環、オキセタン環、アゼチジン環であり、特に好ましくはシクロプロパン環、シクロブタン環、アゼチジン環である。環構造は任意の置換基を有していても良い。

## 【0173】

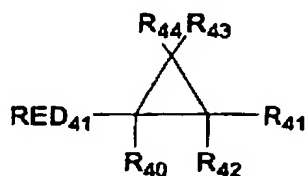
タイプ4の化合物は好ましくは一般式(E)または(F)で表される。

## 【0174】

一般式(E)

## 【化17】

一般式(E)

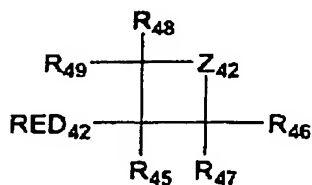


## 【0175】

一般式(F)

## 【化18】

一般式(F)



## 【0176】

一般式(E)および一般式(F)においてRED<sub>41</sub>およびRED<sub>42</sub>は、それぞれ一般式(B)のRED<sub>12</sub>と同義の基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。R<sub>40</sub>~R<sub>44</sub>およびR<sub>45</sub>~R<sub>49</sub>は、それぞれ水素原子または置換基を表す。一般式(F)においてZ<sub>42</sub>は、-CR<sub>420</sub>R<sub>421</sub>-, -NR<sub>423</sub>-, または-O-を表す。ここにR<sub>420</sub>、R<sub>421</sub>は、それぞれ水素原子または置換基を表し、R<sub>423</sub>は

水素原子、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。

【0177】

一般式 (E) および一般式 (F) において  $R_{40}$  および  $R_{45}$  は、好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表し、水素原子、アルキル基、アリール基がより好ましい。 $R_{41} \sim R_{44}$  および  $R_{46} \sim R_{49}$  として好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基である。

【0178】

$R_{41} \sim R_{44}$  は、これらのうち少なくとも 1 つがドナー性基である場合と、 $R_{41}$  と  $R_{42}$ 、あるいは  $R_{43}$  と  $R_{44}$  がともに電子求引性基である場合が好ましい。より好ましくは  $R_{41} \sim R_{44}$  の少なくとも 1 つがドナー性基である場合である。さらに好ましくは  $R_{41} \sim R_{44}$  の少なくとも 1 つがドナー性基であり且つ、 $R_{41} \sim R_{44}$  の中でドナー性基でない基が水素原子またはアルキル基である場合である。

【0179】

ここで言うドナー性基とは、「電子供与性基」、または少なくとも 1 つの「電子供与性基」で置換されたアリール基である。ドナー性基として好ましくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、窒素原子を環内に少なくとも 1 つ含む 5 員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、少なくとも 1 つの電子供与性基で置換されたフェニル基が用いられる。より好ましくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、窒素原子を環内に少なくとも 1 つ含む 5 員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基（インドール環、ピロール環、カルバゾール環など）、電子供与性基で置換されたフェニル基（3 つ以上のアルコキシ基で置換されたフェニル基、ヒドロキシ基またはアルキルアミノ基またはアリールアミノ基で置換されたフェニル基など）が用いられる。特に好ましくはアリールアミノ基、窒素原子を環内に少なくとも 1 つ含む 5 員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基（特に 3-インドリル基）、電子供与性基で置換されたフェニル基（特にトリアルコキシフェニル基、アルキルアミノ基またはアリール

アミノ基で置換されたフェニル基) が用いられる。

#### 【0180】

Z<sub>42</sub>として好ましくは-CR<sub>420</sub>R<sub>421</sub>-または-NR<sub>423</sub>-であり、より好ましくは-NR<sub>423</sub>-である。R<sub>420</sub>、R<sub>421</sub>は好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシルアミノ基、スルホンアミノ基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基である。R<sub>423</sub>は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基を表し、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基である。

#### 【0181】

R<sub>40</sub>～R<sub>49</sub>およびR<sub>420</sub>、R<sub>421</sub>、R<sub>423</sub>の各基が置換基である場合にはそれぞれ総炭素数が40以下のものが好ましく、より好ましくは総炭素数30以下で、特に好ましくは総炭素数15以下である。またこれらの置換基は互いに結合して、あるいは分子中の他の部位(R<sub>ED41</sub>、R<sub>ED42</sub>あるいはZ<sub>42</sub>)と結合して環を形成していても良い。

#### 【0182】

本発明のタイプ1～4の化合物においてハロゲン化銀への吸着性基とは、ハロゲン化銀に直接吸着する基、またはハロゲン化銀への吸着を促進する基であり、具体的には、メルカプト基(またはその塩)、チオン基(-C(=S)-)、窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基、スルフィド基、カチオン性基、またはエチニル基である。但し、本発明のタイプ2の化合物においては、吸着性基としてスルフィド基は含まれない。

#### 【0183】

吸着性基としてメルカプト基(またはその塩)とは、メルカプト基(またはその塩)そのものを意味すると同時に、より好ましくは、少なくとも1つのメルカプト基(またはその塩)の置換したヘテロ環基またはアリール基またはアルキル基を表す。ここにヘテロ環基は、5員～7員の、単環もしくは縮合環の、芳香族または非芳香族のヘテロ環基で、例えばイミダゾール環基、チアゾール環基、オキサゾール環基、ベンズイミダゾール環基、ベンズチアゾール環基、ベンズオキ

サゾール環基、トリアゾール環基、チアジアゾール環基、オキサジアゾール環基、テトラゾール環基、プリン環基、ピリジン環基、キノリン環基、イソキノリン環基、ピリミジン環基、トリアジン環基等が挙げられる。また4級化された窒素原子を含むヘテロ環基でもよく、この場合、置換したメルカプト基が解離してメソイオンとなっていててもよく、この様なヘテロ環基の例としてはイミダゾリウム環基、ピラゾリウム環基、チアゾリウム環基、トリアゾリウム環基、テトラゾリウム環基、チアジアゾリウム環基、ピリジニウム環基、ピリミジニウム環基、トリアジニウム環基などが挙げられ、中でもトリアゾリウム環基（例えば1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート環基）が好ましい。アリール基としてはフェニル基またはナフチル基が挙げられる。アルキル基としては炭素数1~30の直鎖または分岐または環状のアルキル基が挙げられる。メルカプト基が塩を形成するとき、対イオンとしてはアルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属などのカチオン（ $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 等）、アンモニウムイオン、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。

#### 【0184】

吸着性基としてのメルカプト基はさらにまた、互変異性化してチオン基となっていててもよく、具体的にはチオアミド基（ここでは $-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}-$ 基）、および該チオアミド基の部分構造を含む基、すなわち、鎖状もしくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、またはジチオカルバミン酸エステル基などが挙げられる。ここで環状の例としてはチアゾリジン-2-チオン基、オキサゾリジン-2-チオン基、2-チオヒダントイン基、ローダニン基、イソローダニン基、チオバルビツール酸基、2-チオキソ-オキサゾリジン-4-オン基などが挙げられる。

#### 【0185】

吸着性基としてチオン基とは、上述のメルカプト基が互変異性化してチオン基となった場合を含め、メルカプト基に互変異性化できない（チオン基の $\alpha$ 位に水素原子を持たない）、鎖状もしくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、またはジチオカルバミン酸エステル基も含まれる。

## 【0186】

吸着性基として窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基とは、イミノ銀 ( $>N Ag$ ) を形成しうる  $-NH-$  基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基、または配位結合で銀イオンに配位し得る、 $-S-$  基または  $-Se-$  基または  $-Te-$  基または  $=N-$  基をヘテロ環の部分構造として有するヘテロ環基で、前者の例としてはベンゾトリアゾール基、トリアゾール基、インダゾール基、ピラゾール基、テトラゾール基、ベンズイミダゾール基、イミダゾール基、プリン基などが、後者の例としてはチオフエン基、チアゾール基、オキサゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンゾオキサゾール基、チアジアゾール基、オキサジアゾール基、トリアジン基、セレノアゾール基、ベンズセレノアゾール基、テルルアゾール基、ベンズテルルアゾール基などが挙げられる。好ましくは前者である。

## 【0187】

吸着性基としてスルフィド基とは、 $-S-$  の部分構造を有する基すべてが挙げられるが、好ましくはアルキル (またはアルキレン)  $-S-$  アルキル (またはアルキレン)、アリール (またはアリーレン)  $-S-$  アルキル (またはアルキレン)、アリール (またはアリーレン)  $-S-$  アリール (またはアリーレン) の部分構造を有する基である。さらにこれらのスルフィド基は、環状構造を形成していてもよく、また  $-S-S-$  基となっていてよい。環状構造を形成する場合の具体例としてはチオラン環、1, 3-ジチオラン環または 1, 2-ジチオラン環、チアン環、ジチアン環、テトラヒドロ-1, 4-チアジン環 (チオモルホリン環) などを含む基が挙げられる。スルフィド基として特に好ましくはアルキル (またはアルキレン)  $-S-$  アルキル (またはアルキレン) の部分構造を有する基である。

## 【0188】

吸着性基としてカチオン性基とは、4級化された窒素原子を含む基を意味し、具体的にはアンモニオ基または4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基を含む基である。但し、該カチオン性基が色素構造を形成する原子団 (例えばシアニン発色団) の一部となることはない。ここにアンモニオ基とは、トリアルキル

アンモニオ基、ジアルキルアリアルアンモニオ基、アルキルジアリアルアンモニオ基などで、例えばベンジルジメチルアンモニオ基、トリヘキシルアンモニオ基、フェニルジエチルアンモニオ基などが挙げられる。4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基とは、例えばピリジニオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基、イミダゾリオ基などが挙げられる。好ましくはピリジニオ基およびイミダゾリオ基であり、特に好ましくはピリジニオ基である。これら4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基は任意の置換基を有していてもよいが、ピリジニオ基およびイミダゾリオ基の場合、置換基として好ましくはアルキル基、アリアル基、アシルアミノ基、クロル原子、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基などが挙げられ、ピリジニオ基の場合、置換基として特に好ましくはフェニル基である。

#### 【0189】

吸着性基としてエチニル基とは、 $-C \equiv CH$ 基を意味し、水素原子は置換されていてもよい。

上記の吸着性基は任意の置換基を有していてもよい。

#### 【0190】

なお吸着性基の具体例としては、さらに特開平11-95355号の明細書4～7頁に記載されているものが挙げられる。

#### 【0191】

本発明において吸着性基として好ましいものは、メルカプト置換含窒素ヘテロ環基（例えば2-メルカプトチアジアゾール基、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、5-メルカプトテトラゾール基、2-メルカプト-1, 3, 4-オキサジアゾール基、2-メルカプトベンズオキサゾール基、2-メルカプトベンズチアゾール基、1, 5-ジメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート基など）、またはイミノ銀 ( $>N Ag$ ) を形成しうる  $-NH-$  基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基（例えば、ベンゾトリアゾール基、ベンズイミダゾール基、インダゾール基など）である。特に好ましくは、5-メルカプトテトラゾール基、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、およびベンゾトリアゾール基であり、最も好ましいのは、3-メルカプト-1, 2



、4-トリアゾール基、および5-メルカプトテトラゾール基である。

#### 【0192】

本発明の化合物のうち、分子内に2つ以上のメルカプト基を部分構造として有する化合物もまた特に好ましい化合物である。ここにメルカプト基(—SH)は、互変異性化できる場合にはチオン基となってもよい。この様な化合物の例としては、以上述べてきたメルカプト基もしくはチオン基を部分構造として有する吸着性基(例えば環形成チオアミド基、アルキルメルカプト基、アリールメルカプト基、ヘテロ環メルカプト基など)を分子内に2つ以上有する化合物であってもよいし、また吸着性基の中で、2つ以上のメルカプト基またはチオン基を部分構造として有する吸着性基(例えばジメルカプト置換含窒素ヘテロ環基)を、1つ以上有していてもよい。

#### 【0193】

2つ以上のメルカプト基を部分構造として有する吸着性基(ジメルカプト置換含窒素ヘテロ環基など)の例としては、2,4-ジメルカプトピリミジン基、2,4-ジメルカプトトリアジン基、3,5-ジメルカプト-1,2,4-トリアゾール基、2,5-ジメルカプト-1,3-チアゾール基、2,5-ジメルカプト-1,3-オキサゾール基、2,7-ジメルカプト-5-メチル-s-トリアゾロ(1,5-A)-ピリミジン、2,6,8-トリメルカプトプリン、6,8-ジメルカプトプリン、3,5,7-トリメルカプト-s-トリアゾロトリアジン、4,6-ジメルカプトピラゾロピリミジン、2,5-ジメルカプトイミダゾールなどが挙げられ、2,4-ジメルカプトピリミジン基、2,4-ジメルカプトトリアジン基、3,5-ジメルカプト-1,2,4-トリアゾール基が特に好ましい。

#### 【0194】

吸着性基は一般式(A)～(F)および一般式(1)～(3)のどこに置換されていてもよいが、一般式(A)～(D)においてはRED<sub>11</sub>、RED<sub>12</sub>、RED<sub>2</sub>、RED<sub>3</sub>に、一般式(E)、(F)においてはRED<sub>41</sub>、R<sub>41</sub>、RED<sub>42</sub>、R<sub>46</sub>～R<sub>48</sub>に、一般式(1)～(3)においてはR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>31</sub>、L<sub>1</sub>、L<sub>21</sub>、L<sub>31</sub>を除く任意の位置に置換されていることが好ましく、さらに一

般式 (A) ~ (F) 全てで RED<sub>11</sub> ~ RED<sub>42</sub> に置換されていることがより好ましい。

#### 【0195】

分光増感色素の部分構造とは分光増感色素の発色団を含む基であり、分光増感色素化合物から任意の水素原子または置換基を除いた残基である。分光増感色素の部分構造は一般式 (A) ~ (F) および一般式 (1) ~ (3) のどこに置換されていてもよいが、一般式 (A) ~ (D) においては RED<sub>11</sub>、RED<sub>12</sub>、RED<sub>2</sub>、RED<sub>3</sub> に、一般式 (E)、(F) においては RED<sub>41</sub>、R<sub>41</sub>、RED<sub>42</sub>、R<sub>46</sub> ~ R<sub>48</sub> に、一般式 (1) ~ (3) においては R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>31</sub>、L<sub>1</sub>、L<sub>21</sub>、L<sub>31</sub> を除く任意の位置に置換されていることが好ましく、さらに一般式 (A) ~ (F) 全てで RED<sub>11</sub> ~ RED<sub>42</sub> に置換されていることがより好ましい。好ましい分光増感色素は、典型的にカラー増感技法で用いられる分光増感色素であり、例えばシアニン色素類、複合シアニン色素類、メロシアニン色素類、複合メロシアニン色素類、同極のシアニン色素類、スチリル色素類、ヘミシアニン色素類を含む。代表的な分光増感色素は、リサーチディスクロージャー、アイテム 36544、1994年9月に開示されている。前記リサーチディスクロージャー、もしくは F. M. Hamer の The Cyanine dyes and Related Compounds (Interscience Publishers, New York, 1964) に記載される手順によって当業者は、これらの色素を合成することができる。さらに特開平 11-95355 号 (米国特許 6,054,260 号) の明細書 7 ~ 14 頁に記載された色素類が全てそのまま当てはまる。

#### 【0196】

本発明のタイプ 1 ~ 4 の化合物は、その総炭素数が 10 ~ 60 の範囲のものが好ましい。より好ましくは 15 ~ 50、さらに好ましくは 18 ~ 40 であり、特に好ましくは 18 ~ 30 である。

#### 【0197】

本発明のタイプ 1 ~ 4 の化合物は、これを用いたハロゲン化銀写真感光材料が露光されることを引き金に 1 電子酸化され、引き続く反応の後、さらに 1 電子、あるいはタイプによっては 2 電子以上の電子が放出され、酸化されるが、その 1

電子目の酸化電位は、約 1.4 V 以下が好ましく、さらには 1.0 V 以下が好ましい。この酸化電位は好ましくは 0 V より高く、より好ましくは 0.3 V より高い。従って酸化電位は好ましくは約 0 ～ 約 1.4 V、より好ましくは約 0.3 ～ 約 1.0 V の範囲である。

#### 【0198】

ここに酸化電位はサイクリックボルタンメトリーの技法で測定でき、具体的には試料をアセトニトリル：水（0.1 M の過塩素酸リチウムを含む）＝ 80 %：20 %（容量％）の溶液に溶解し、10 分間窒素ガスを通気した後、ガラス状のカーボンディスクを動作電極に用い、プラチナ線を対電極に用い、そしてカロメル電極（SCE）を参照電極に用いて、25℃で、0.1 V/秒の電位走査速度で測定したものである。サイクリックボルタンメトリー波のピーク電位の時に酸化電位対 SCE をとる。

#### 【0199】

本発明のタイプ 1 ～ 4 の化合物が 1 電子酸化され、引き続く反応の後、さらに 1 電子を放出する化合物である場合には、この後段の酸化電位は好ましくは -0.5 V ～ -2 V であり、より好ましくは -0.7 V ～ -2 V であり、さらに好ましくは -0.9 V ～ -1.6 V である。

#### 【0200】

本発明のタイプ 1 ～ 4 の化合物が 1 電子酸化され、引き続く反応の後、さらに 2 電子以上の電子を放出し、酸化される化合物である場合には、この後段の酸化電位については特に制限はない。2 電子目の酸化電位と 3 電子目以降の酸化電位が明確に区別できない点で、これらを実際に正確に測定し区別することは困難な場合が多いためである。

#### 【0201】

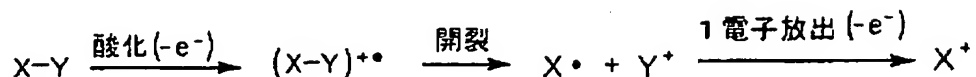
次にタイプ 5 の化合物について説明する。

タイプ 5 の化合物は X-Y で表され、ここに X は還元性基を、Y は脱離基を表し、X で表される還元性基が 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続く X-Y 結合の開裂反応を伴って Y を脱離して X ラジカルを生成し、そこからさらにもう 1 電子を放出し得る化合物である。この様なタイプ 5 の化合物が酸化さ

れた時の反応は、以下の式で表すことができる。

【0202】

【化19】



【0203】

タイプ5の化合物は好ましくはその酸化電位が0～1.4Vであり、より好ましくは0.3V～1.0Vである。また上記反応式において生成するラジカルX<sup>•</sup>の酸化電位は-0.7V～-2.0Vであることが好ましく、-0.9V～-1.6Vがより好ましい。

【0204】

タイプ5の化合物は、好ましくは一般式(G)で表される。

【0205】

一般式(G)

【化20】



【0206】

一般式(G)においてRED<sub>0</sub>は還元性基を表し、L<sub>0</sub>は脱離基を表し、R<sub>0</sub>およびR<sub>00</sub>は水素原子または置換基を表す。RED<sub>0</sub>とR<sub>0</sub>、およびR<sub>0</sub>とR<sub>00</sub>とは互いに結合して環構造を形成していてもよい。RED<sub>0</sub>は一般式(C)のRED<sub>2</sub>と同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。R<sub>0</sub>およびR<sub>00</sub>は一般式(C)のR<sub>21</sub>およびR<sub>22</sub>と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。但しR<sub>0</sub>およびR<sub>00</sub>が、水素原子を除いて、L<sub>0</sub>と同義の基を表すことはない。RED<sub>0</sub>とR<sub>0</sub>とは互いに結合して環構造を形成していてもよく、ここに環構造の例とし

ては、一般式 (C) の  $RED_2$  と  $R_{21}$  が連結して環構造を形成する場合と同じ例が挙げられ、その好ましい範囲も同じである。 $R_0$  と  $R_{00}$  とが互いに結合して形成される環構造の例としては、シクロペンタン環やテトラヒドロフラン環などが挙げられる。一般式 (G) において  $L_0$  は、一般式 (C) の  $L_2$  と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。

#### 【0207】

一般式 (G) で表される化合物は分子内にハロゲン化銀への吸着性基、もしくは分光増感色素の部分構造を有していることが好ましいが、 $L_0$  がシリル基以外の基を表す時、分子内に吸着性基を同時に 2 つ以上有することはない。但しここで吸着性基としてのスルフィド基は、 $L_0$  に依らず、これを 2 つ以上有していてもよい。

#### 【0208】

一般式 (G) で表される化合物が有するハロゲン化銀への吸着性基としては、本発明のタイプ 1～4 の化合物が有していてもよい吸着性基と同じものがその例として挙げられるが、さらに加えて、特開平 11-95355 号の明細書 4～7 頁に「ハロゲン化銀吸着基」として記載されているもの全てが挙げられ、好ましい範囲も同じである。

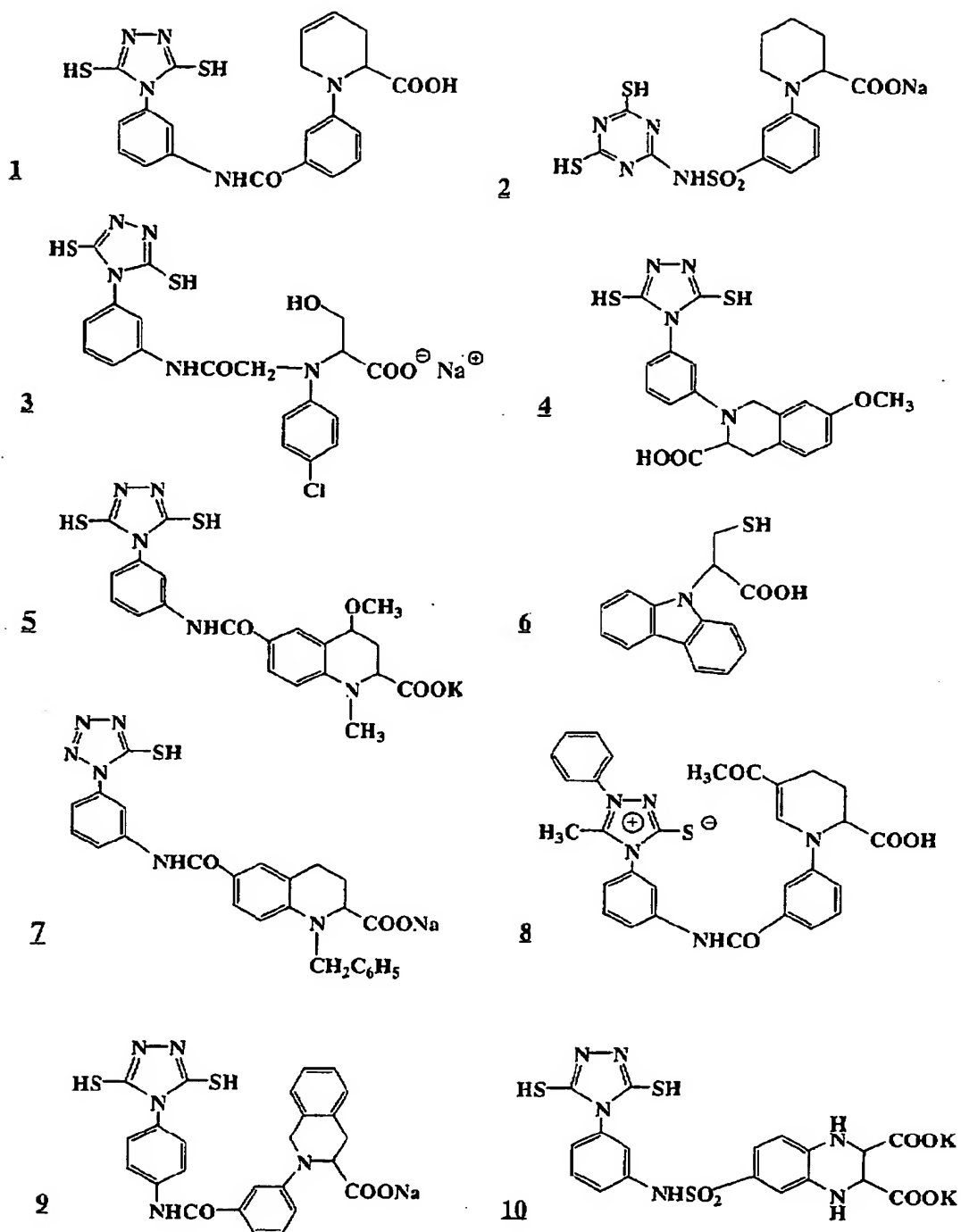
一般式 (G) で表される化合物が有していてもよい分光増感色素の部分構造とは、本発明のタイプ 1～4 の化合物が有していてもよい分光増感色素の部分構造と同じであるが、同時に特開平 11-95355 号の明細書 7～14 頁に「光吸収性基」として記載されているもの全てが挙げられ、好ましい範囲も同じである。

#### 【0209】

以下に本発明のタイプ 1～5 の化合物の具体例を列举するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

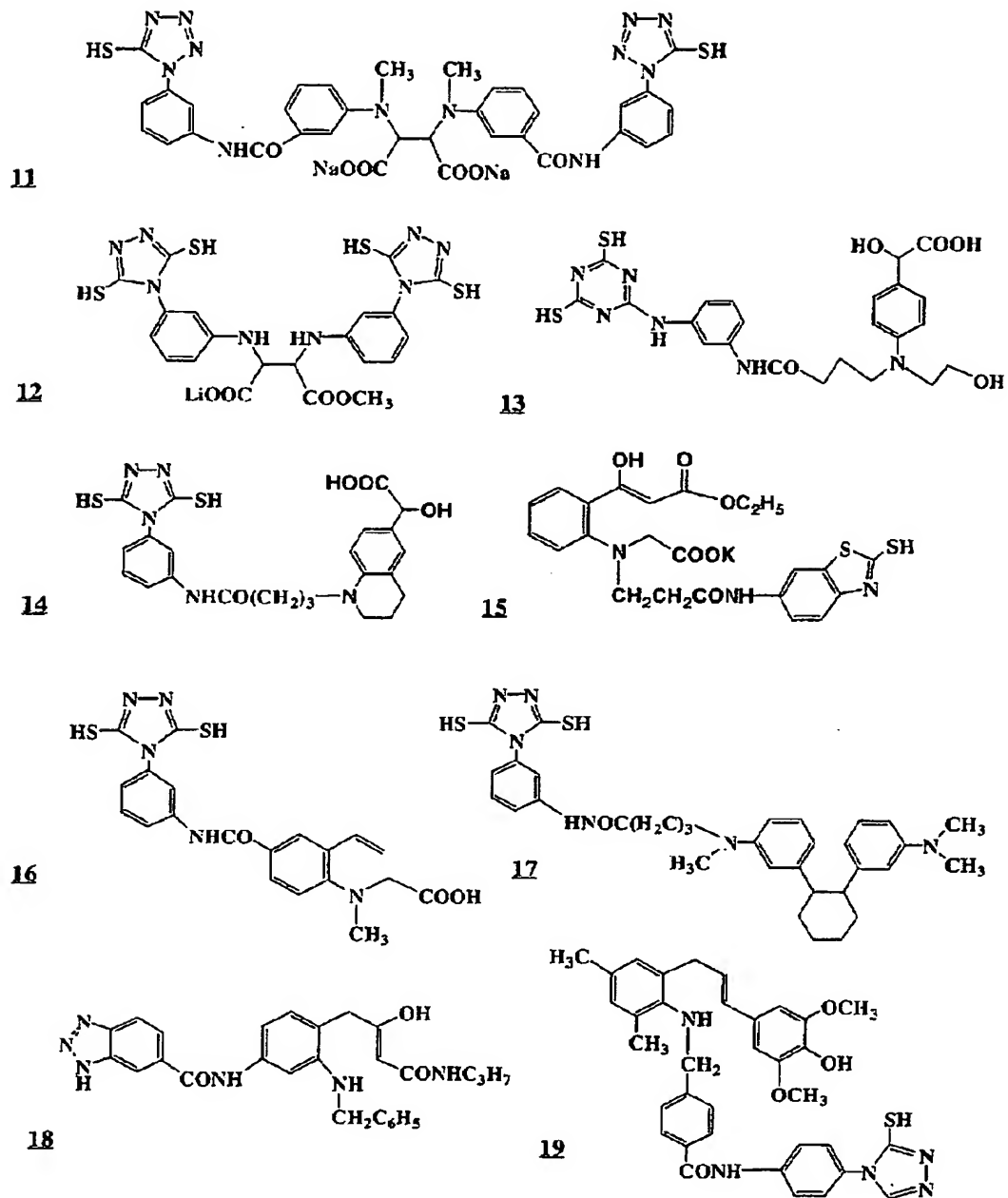
#### 【0210】

## 【化 2 1】



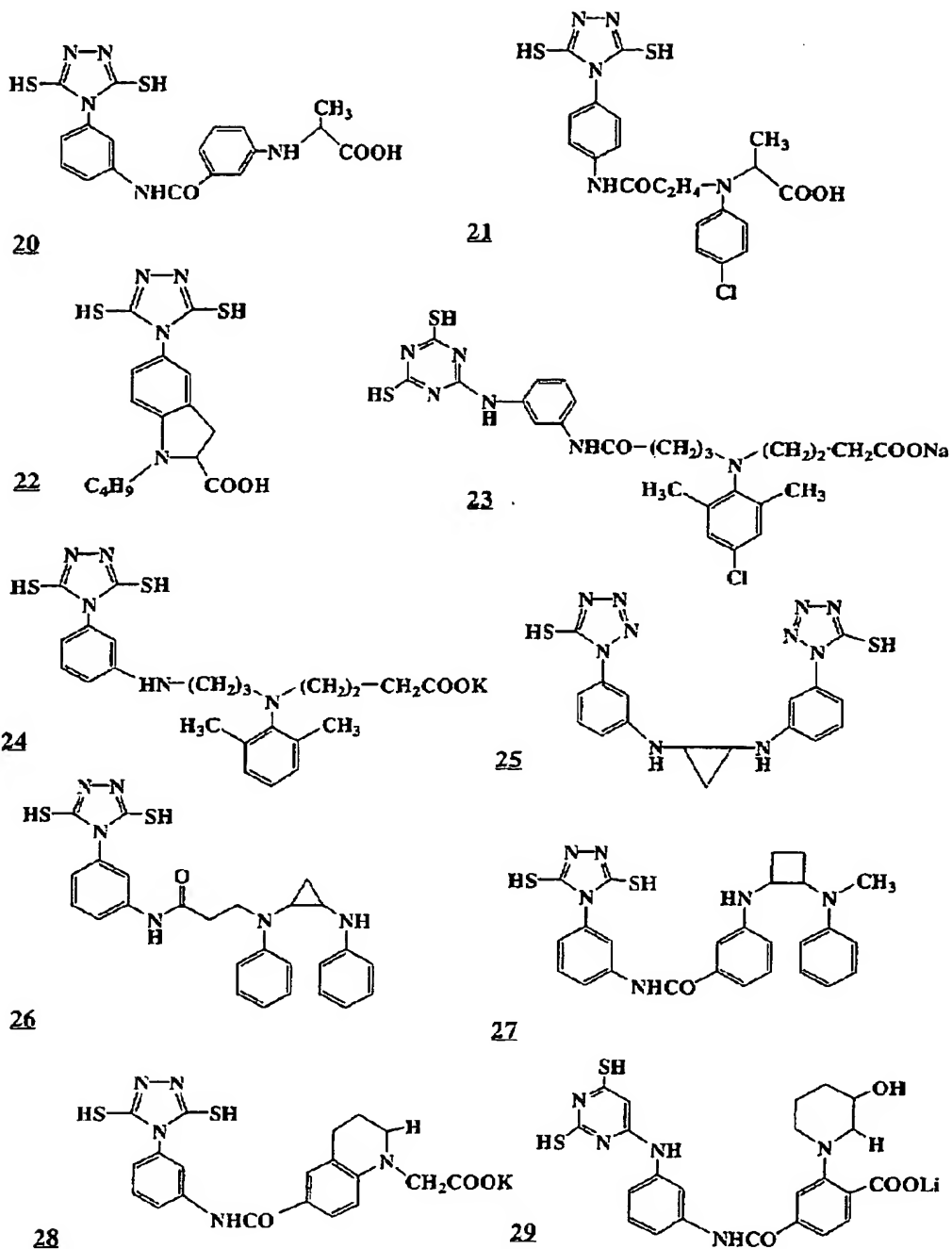
## 【0 2 1 1】

## 【化 2 2】



## 【 0 2 1 2】

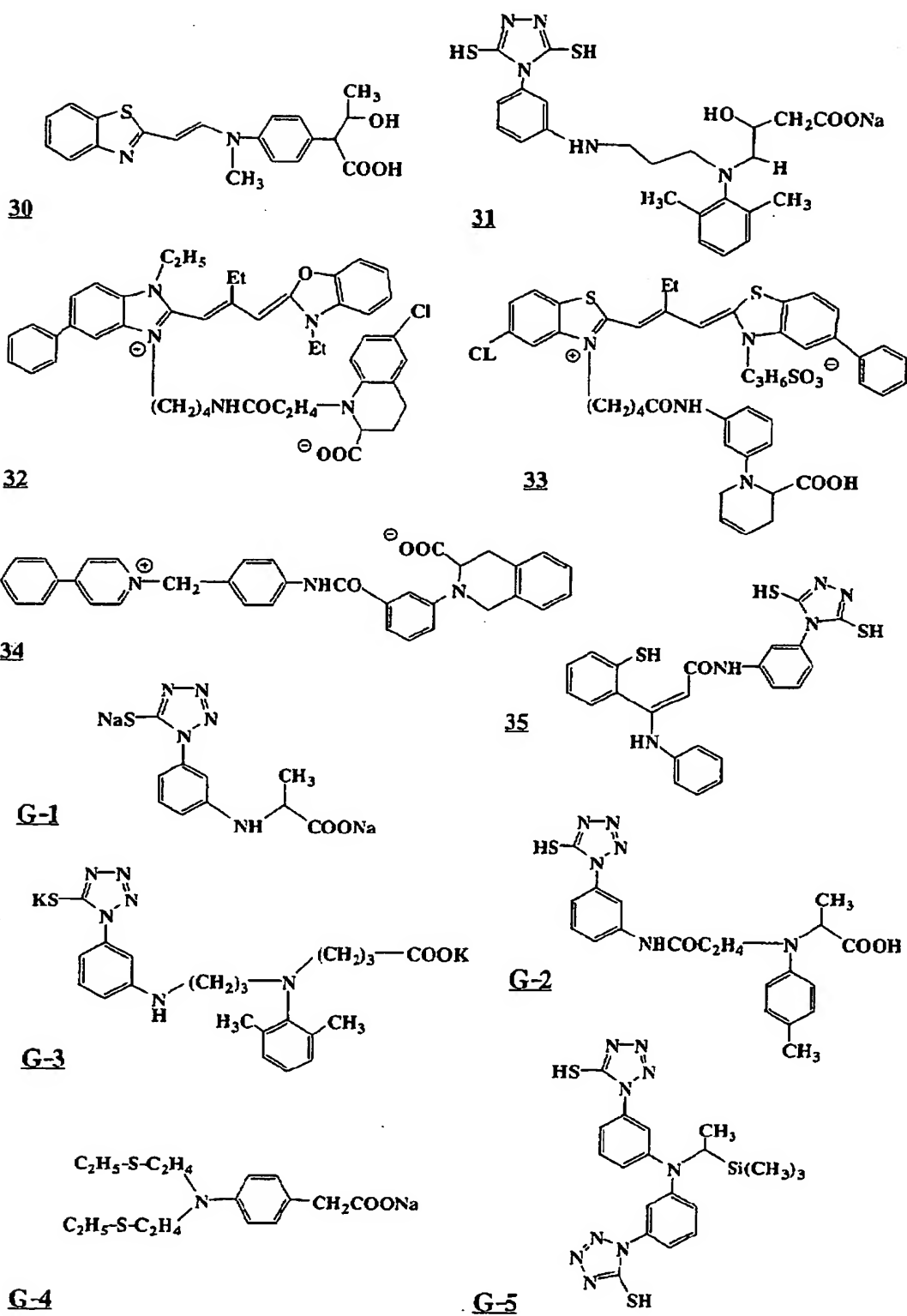
## 【化 23】



## 【0213】



## 【化 2 4】



## 【0 2 1 4】

本発明のタイプ1～4の化合物は、それぞれ特願2002-192373号、特願2002-188537号、特願2002-188536号、特願2001-272137号、特願2002-192374号において、詳細に説明した化合物と同じものである。これら特許出願明細書に記載した具体的化合物例もまた、本発明のタイプ1～4の化合物の具体例として挙げることができる。また本発明のタイプ1～4の化合物の合成例も、これら特許に記載したものと同一である。

#### 【0215】

本発明のタイプ5の化合物の具体例としては、さらに特開平9-211769号（28～32頁の表Eおよび表Fに記載の化合物PMT-1～S-37）、特開平9-211774号、特開平11-95355号（化合物INV1～36）、特表2001-500996号（化合物1～74、80～87、92～122）、米国特許5,747,235号、米国特許5,747,236号、欧州特許786692A1号（化合物INV1～35）、欧州特許893732A1号、米国特許6,054,260号、米国特許5,994,051号などの特許に記載の「1光子2電子増感剤」または「脱プロトン化電子供与増感剤」と称される化合物の例が、そのまま挙げられる。

#### 【0216】

本発明のタイプ1～5の化合物は感光性ハロゲン化銀乳剤調製時、熱現像感光材料製造工程中のいかなる場合にも使用しても良い。例えば感光性ハロゲン化銀粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前などである。またこれらの工程中の複数回に分けて添加することも出来る。添加位置として好ましくは、感光性ハロゲン化銀粒子形成終了時から脱塩工程の前、化学増感時（化学増感開始直前から終了直後）、塗布前であり、より好ましくは化学増感時から非感光性有機銀塩と混合される前までである。

#### 【0217】

本発明のタイプ1～5の化合物は水、メタノール、エタノールなどの水可溶性溶媒またはこれらの混合溶媒に溶解して添加することが好ましい。水に溶解する場合、pHを高くまたは低くした方が溶解度が上がる化合物については、pHを

高くまたは低くして溶解し、これを添加しても良い。

### 【0218】

本発明のタイプ1～5の化合物は感光性ハロゲン化銀と非感光性有機銀塩を含有する乳剤層中に使用するのが好ましいが、感光性ハロゲン化銀と非感光性有機銀塩を含有する乳剤層と共に保護層や中間層に添加しておき、塗布時に拡散させてもよい。本発明の化合物の添加時期は増感色素の前後を問わず、それぞれ好ましくはハロゲン化銀1モル当り、 $1 \times 10^{-9}$ ～ $5 \times 10^{-1}$ モル、更に好ましくは $1 \times 10^{-8}$ ～ $5 \times 10^{-2}$ モルの割合でハロゲン化銀乳剤層に含有する。

### 【0219】

#### 10) 増感色素

本発明に適用できる増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。本発明の熱現像感光材料は特に600nm以上900nm以下、または300nm以上500nm以下に分光感度ピークを持つように分光増感されていることが好ましい。増感色素及び添加法については、特開平11-65021号の段落番号0103～0109、特開平10-186572号一般式(II)で表される化合物、特開平11-119374号の一般式(I)で表される色素及び段落番号0106、米国特許第5,510,236号、同第3,871,887号実施例5に記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号に開示されている色素、欧州特許公開第0803764A1号の第19ページ第38行～第20ページ第35行、特願2000-86865号、特願2000-102560号、特願2000-205399号等に記載されている。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。

### 【0220】

本発明における増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量にすることができるが、感光性層のハロゲン化銀1モル当たり $10^{-6}$ ～1モルが好ましく、さらに好ましくは $10^{-4}$ ～ $10^{-1}$ モルである。

### 【0221】

本発明は分光増感効率を向上させるため、強色増感剤を用いることができる。本発明に用いる強色増感剤としては、欧州特許公開第587, 338号、米国特許第3, 877, 943号、同第4, 873, 184号、特開平5-341432号、同11-109547号、同10-111543号等に記載の化合物が挙げられる。

### 【0222】

#### 11) ハロゲン化銀の併用

本発明に用いられる熱現像感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭57-119341号、同53-106125号、同47-3929号、同48-55730号、同46-5187号、同50-73627号、同57-150841号などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で0.2logE以上の差を持たせることが好ましい。

### 【0223】

#### 12) ハロゲン化銀と有機銀塩の混合

有機銀塩は、有機酸にアルカリ金属塩（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）を加えて、有機酸の少なくとも一部を有機酸のアルカリ金属ソーブにした後、水溶性銀塩（例えば硝酸銀）を加えることによって作成されるが、感光性ハロゲン化銀はそのどの段階でも添加することができる。主な混合段階としては、A) 有機酸に予めハロゲン化銀を加えておき、アルカリ金属塩を加え、次に水溶性銀塩を添加する、B) 有機酸のアルカリ金属ソーブを作成後にハロゲン化銀を混合し、その後、水溶性銀塩を添加する、C) 有機酸のアルカリ金属ソーブを作成し、その一部を銀塩化してからハロゲン化銀を加え、その後に残りの銀塩化を行う、D) 有機銀塩を作成した後に、ハロゲン化銀を混合する4工程がある。好ましいのは、B)、またはC)である。

### 【0224】

B) とC) においては、予め調製された感光性ハロゲン化銀を有機銀塩の調製

の過程で混合し、ハロゲン化銀を含む有機銀塩の分散物を調製することが重要である。すなわち感光性ハロゲン化銀は非感光性有機銀塩の存在しないところで形成された後、有機銀塩の調製過程で混合される。有機銀塩に対してハロゲン化剤を添加することによってハロゲン化銀を形成する方法では十分な感度が達成できない場合があるからである。

D) としてハロゲン化銀と有機銀塩を混合する方法としては、別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があげられる。いずれの方法でも本発明の効果を好ましく得ることができる。

#### 【0225】

ハロゲン化銀を含む有機銀塩は微粒子に分散して用いることが好ましい。微粒子に分散する手段として、高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、あるいは高圧ホモジナイザー等を用いることができる。

#### 【0226】

##### 13) ハロゲン化銀の塗布液への混合

本発明のハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN. Harnby, M. F. Edwards, A. W. Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

#### 【0227】

##### 3. 還元剤

本発明に用いられる還元剤は、熱現像された時、銀イオンを還元して現像銀を形成することのできる化合物である。本発明には、従来知られている種々の還元

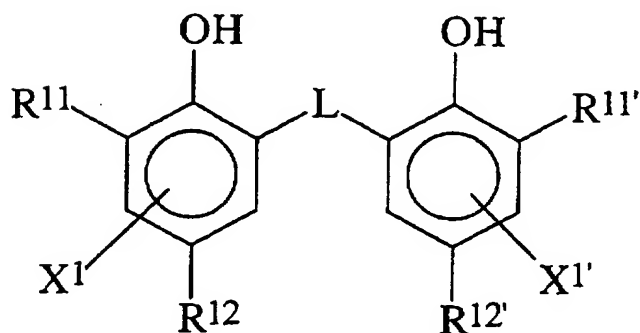
剤を用いることができる。

本発明における還元剤としては、次の一般式 (R) で表される化合物が好ましい。これらについて詳細に説明する。

【0228】

一般式 (R)

【化25】



【0229】

一般式 (R) においては、 $R^{11}$  および  $R^{11'}$  は各々独立に炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。 $R^{12}$  および  $R^{12'}$  は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基を表す。 $L$  は  $-S-$  基または  $-CHR^{13}-$  基を表す。 $R^{13}$  は水素原子または炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。 $X^1$  および  $X^{1'}$  は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

【0230】

各置換基について詳細に説明する。

1)  $R^{11}$  および  $R^{11'}$

$R^{11}$  および  $R^{11'}$  は各々独立に置換または無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、アルキル基の置換基は特に限定されることはないが、好ましくは、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ハロゲン原子等があげられる。

【0231】

2)  $R^{12}$  および  $R^{12'}$ 、 $X^1$  および  $X^{1'}$

$R^{12}$ および $R^{12'}$ は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

$X^1$ および $X^{1'}$ は、各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。それぞれベンゼン環に置換可能な基としては、好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルアミノ基があげられる。

### 【0232】

#### 3) L

Lは-S-基または-CHR<sup>13</sup>-基を表す。R<sup>13</sup>は水素原子または炭素数1～20のアルキル基を表し、アルキル基は置換基を有していてもよい。

R<sup>13</sup>の無置換のアルキル基の具体例はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1-エチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基などがあげられる。

### 【0233】

アルキル基の置換基の例はR<sup>11</sup>の置換基と同様で、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基などがあげられる。

### 【0234】

#### 4) 好ましい置換基

R<sup>11</sup>およびR<sup>11'</sup>として好ましくは炭素数3～15の2級または3級のアルキル基であり、具体的にはイソプロピル基、イソブチル基、t-ブチル基、t-アミル基、t-オクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基などがあげられる。R<sup>11</sup>およびR<sup>11'</sup>としてより好ましくは炭素数4～12の3級アルキル基で、その中でもt-ブチル基、t-アミル基、1-メチルシクロヘキシル基が更に好ましく、t-ブチル基が最も好ましい。

### 【0235】

R<sup>12</sup>およびR<sup>12'</sup>として好ましくは炭素数1～20のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、t-ブチ

ル基、*t*-アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基などがあげられる。より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基である。

#### 【0236】

X<sup>1</sup>およびX<sup>1'</sup>は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基で、より好ましくは水素原子である。

#### 【0237】

Lは好ましくは-CHR<sup>13</sup>-基である。

#### 【0238】

R<sup>13</sup>として好ましくは水素原子または炭素数1～15のアルキル基であり、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基が好ましい。R<sup>13</sup>として特に好ましいのは水素原子、メチル基、プロピル基またはイソプロピル基である。

#### 【0239】

R<sup>13</sup>が水素原子である場合、R<sup>12</sup>およびR<sup>12'</sup>は好ましくは炭素数2～5のアルキル基であり、エチル基、プロピル基がより好ましく、エチル基が最も好ましい。

#### 【0240】

R<sup>13</sup>が炭素数1～8の1級または2級のアルキル基である場合、R<sup>12</sup>およびR<sup>12'</sup>はメチル基が好ましい。R<sup>13</sup>の炭素数1～8の1級または2級のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基が更に好ましい。

#### 【0241】

R<sup>11</sup>、R<sup>11'</sup>およびR<sup>12</sup>、R<sup>12'</sup>とがいずれもメチル基である場合、R<sup>13</sup>は2級のアルキル基であることが好ましい。この場合、R<sup>13</sup>の2級アルキル基としてはイソプロピル基、イソブチル基、1-エチルペンチル基が好ましく、イソプロピル基がより好ましい。

#### 【0242】

上記還元剤は、R<sup>11</sup>、R<sup>11'</sup>およびR<sup>12</sup>およびR<sup>12'</sup>、およびR<sup>13</sup>の組合せによ



り、種々の熱現像性能が異なる。2種以上の還元剤を種々の混合比率で併用することによってこれらの熱現像性能を調整することができるので、目的によっては還元剤を2種類以上組み合わせて使用することが好ましい。

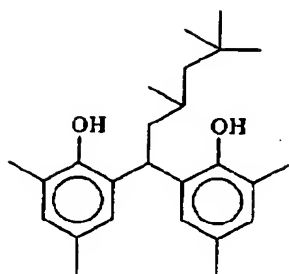
【0243】

以下に本発明の一般式(R)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

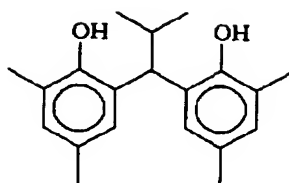
【0244】

## 【化 26】

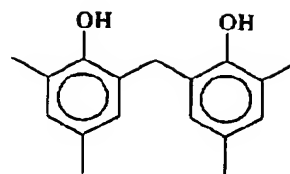
(I-1)



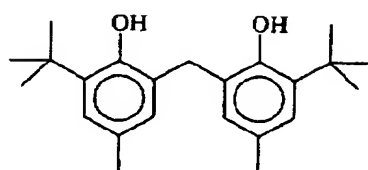
(I-2)



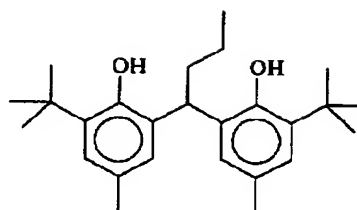
(I-3)



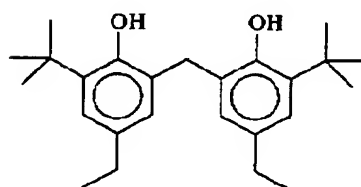
(I-4)



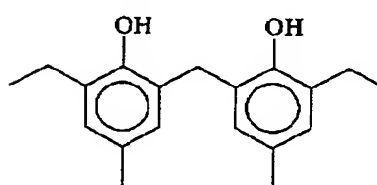
(I-5)



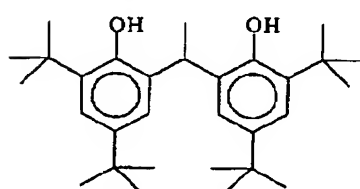
(I-6)



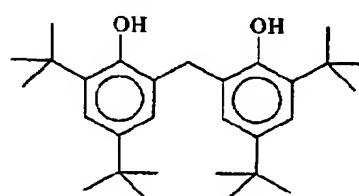
(I-7)



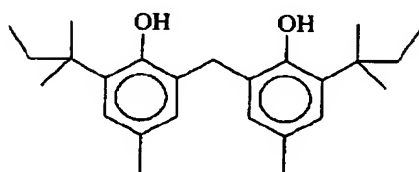
(I-8)



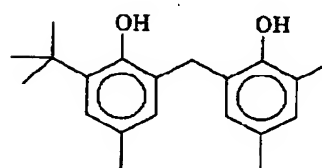
(I-9)



(I-10)



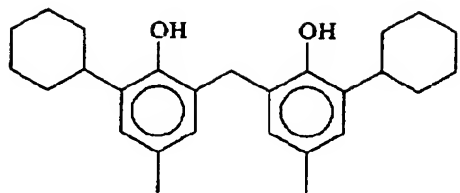
(I-11)



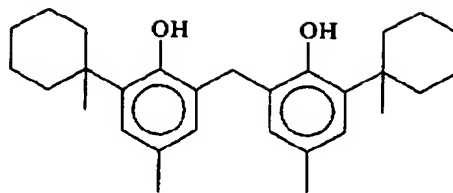
## 【0245】

## 【化 27】

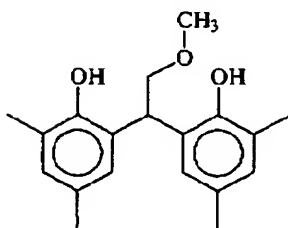
(I-12)



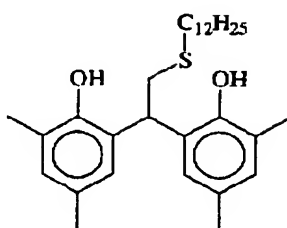
(I-13)



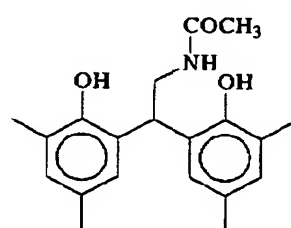
(I-14)



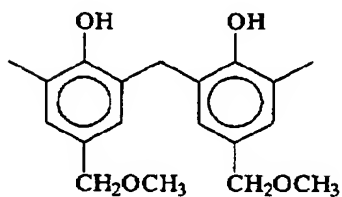
(I-15)



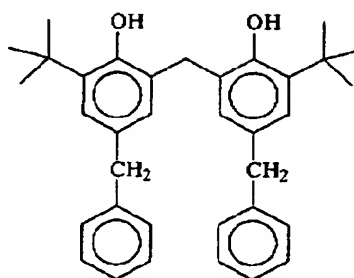
(I-16)



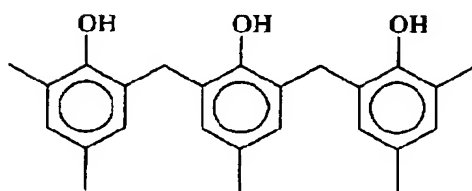
(I-17)



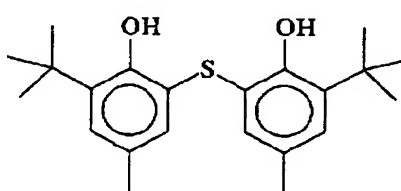
(I-18)



(I-19)



(I-20)



## 【0246】

本発明において還元剤の添加量は0.01～5.0 g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、0.1～3.0 g/m<sup>2</sup>であることがより好ましく、画像形成層を有する面の銀1モルに対しては5～50%モル含まれることが好ましく、10～40モル%で含まれることがさらに好ましい。

## 【0247】

本発明の還元剤は、有機銀塩、および感光性ハロゲン化銀を含む画像形成層、およびその隣接層に添加することができるが、画像形成層に含有させることがより好ましい。

## 【0248】

本発明の還元剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に添加してもよい、特に好ましいのは、塗布溶媒または塗布溶媒に混和し得る有機溶剤に溶解して添加することである。

## 【0249】

## 4. 非感光性有機銀塩

本発明に用いる非感光性有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された感光性ハロゲン化銀及び還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。このような非感光性の有機銀塩については、特開平10-62899号の段落番号0048～0049、欧州特許公開第0803764A1号の第18ページ第24行～第19ページ第37行、欧州特許公開第0962812A1号、特開平11-349591号、特開2000-7683号、同2000-72711号等に記載されている。有機酸の銀塩、特に（炭素数が10～30、好ましくは15～28の）長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。有機銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、これらの混合物などを含む。本発明においては、これら有機銀塩の中でも、ベヘン酸銀含有率30モル%以上80モル%未満の有機酸銀を用いる。特にベヘン酸銀含有率は40モル%以上70モル%以下であることが好ましい。残りの有機銀塩としては、長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩、好ましくは炭素数10～30、特に15～28の長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。

## 【0250】

有機銀塩の形状としては特に制限はなく、立方体、直方体、棒状、針状、平板状、りん片状でよいが、中でも立方体、直方体、棒状、針状のものが比較的好ま

しい。立方体、直方体、棒状、針状の有機銀塩とは、次のようにして定義する。有機酸銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短い方から  $a$ ,  $b$ ,  $c$  とする ( $a \leq b \leq c$ )。立方体粒子とは、 $0.9 \leq a/c \leq 1.0$  の範囲にある粒子をいう。直方体粒子とは、 $0.2 \leq a/c < 0.9$  かつ  $0.2 \leq b/c < 1.0$  の範囲の粒子をいう。棒状粒子とは、 $0.1 \leq a/c < 0.2$  かつ  $0.1 \leq b/c < 0.3$  の範囲にある粒子をいう。針状粒子とは、 $a/c < 0.1$  かつ  $b/c < 0.1$  の粒子をいう。本発明でより好ましい有機銀塩の形状は、針状若しくは棒状の粒子で、針状粒子が最も好ましい。

#### 【0251】

有機銀塩の粒子サイズが小さいほうが好ましい。これは、ハロゲン化銀写真感光材料分野で銀塩結晶粒子のサイズとその被覆力の間にある反比例の関係はよく知られており、この関係は本発明における熱現像感光材料においても成立し、熱現像感光材料の画像形成部である有機銀塩粒子が大きいと被覆力が小さく、画像濃度が低くなることを意味するためである。有機銀塩の粒子サイズとして具体的には、短軸  $0.01 \mu\text{m}$  以上  $0.20 \mu\text{m}$  以下、長軸  $0.10 \mu\text{m}$  以上  $5.0 \mu\text{m}$  以下であることが好ましく、短軸  $0.01 \mu\text{m}$  以上  $0.15 \mu\text{m}$  以下、長軸  $0.10 \mu\text{m}$  以上  $4.0 \mu\text{m}$  以下であることがより好ましい。有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の 100 分率が好ましくは 100% 以下、より好ましくは 80% 以下、更に好ましくは 50% 以下である。

#### 【0252】

有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積荷重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積荷重平均直径で割った値の 100 分率 (変動係数) が好ましくは 100% 以下、より好ましくは 80% 以下、更に好ましくは 50% 以下である。測定方法としては市販のレーザー光散乱型粒子サイズ測定装置を用いることができる。

#### 【0253】

有機銀塩は、水溶媒で粒子形成され、その後、乾燥、MEK等の溶媒への分散をする事により調製される。乾燥は気流式フラッシュジェットドライヤーにおいて酸素分圧15容量%以下で行うことが好ましく、15容量%以下0.01容量%以上で行うことがより好ましく、10容量1%以下0.01容量%以上で行うことがさらに好ましい。

#### 【0254】

有機銀塩は所望の量で使用できるが、銀塗布量として0.1～5 g/m<sup>2</sup>が好ましく、さらに好ましくは1～3 g/m<sup>2</sup>である。

#### 【0255】

##### 5. バインダー

本発明のバインダーは、T<sub>g</sub>（ガラス転移点温度）が45℃以上であることを特徴とする。本発明のバインダーのT<sub>g</sub>は、好ましくは50℃～90℃の範囲であり、さらに好ましくは50℃～80℃である。

本発明に用いられるバインダーは、天然または合成樹脂、例えば、ゼラチン、ポリピニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルクロリド、ポリビニルアセテート、セルロースアセテート、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ポリビニルブチラール、ブチルエチルセルロース、メタクリレートコポリマー、無水マレイン酸エステルコポリマー、ポリスチレン及びブタジエンスチレンコポリマーなどから選択することができる。特に、画像形成層では、バインダーとしてポリビニルブチラールを含むことが好ましく、具体的にはバインダーとしてポリビニルブチラールを画像形成層のバインダー全組成分に対して50質量%以上使用することである。

#### 【0256】

当然ながら、コポリマー及びターポリマーも含まれる。ポリビニルブチラールの好ましい総量は画像形成層のバインダー全組成分に対して50質量%以上100質量%以下であり、さらに好ましくは70質量%以上100質量%以下である。

#### 【0257】

バインダー総量は、例えば、画像形成層の成分をその層中に保持するのに十分

な量で使用される。すなわち、バインダーとして機能するのに効果的な範囲で使用される。効果的な範囲は、当業者が適切に決定することができる。少なくとも有機銀塩を保持する場合の目安として、バインダーと有機銀塩との割合は質量比で 15 : 1 ~ 1 : 3、特に 8 : 1 ~ 1 : 2 の範囲が好ましい。

#### 【0258】

##### 6. 現像促進剤

本発明の熱現像感光材料では、現像促進剤を添加することができる。添加する場合に好ましい現像促進剤は、特開2000-267222号明細書や特開2000-330234号明細書等に記載の一般式 (A) で表されるスルホンアミドフェノール系の化合物、特開2001-92075記載の一般式 (II) で表されるヒンダードフェノール系の化合物、特開平10-62895号明細書や特開平11-15116号明細書等に記載の一般式 (I)、特開2002-156727号の一般式 (D) や特願2001-074278号明細書に記載の一般式 (1) で表されるヒドラジン系の化合物、特開2001-264929号明細書に記載されている一般式 (2) で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物である。これらの現像促進剤は還元剤に対して 0.1 ~ 20 モル% の範囲で使用され、好ましくは 0.5 ~ 10 モル% の範囲で、より好ましくは 1 ~ 5 モル% の範囲である。感材への導入方法は還元剤同様の方法があげられ、有機溶媒に溶解して添加するのが好ましい。

#### 【0259】

本発明においては上記現像促進剤の中でも、特開2002-156727号明細書に記載の一般式 (D) で表されるヒドラジン系の化合物および特開2001-264929号明細書に記載されている一般式 (2) で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物がより好ましい。

#### 【0260】

本発明の特に好ましい現像促進剤は下記一般式 (A-1) および (A-2) で表される化合物である。

一般式 (A-1)



(式中、 $Q_1$  は炭素原子で  $-NHNH-Q_2$  と結合する芳香族基、またはヘテロ

環基を表し、 $Q_2$ はカルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、スルホニル基、またはスルファモイル基を表す。)

#### 【0261】

一般式(A-1)において、 $Q_1$ で表される芳香族基またはヘテロ環基としては5～7員の不飽和環が好ましい。好ましい例としては、ベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、1, 2, 4-トリアジン環、1, 3, 5-トリアジン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環、テトラゾール環、1, 3, 4-チアジアゾール環、1, 2, 4-チアジアゾール環、1, 2, 5-チアジアゾール環、1, 3, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 5-オキサジアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、チオフエン環などが好ましく、さらにこれらの環が互いに縮合した縮合環も好ましい。

#### 【0262】

これらの環は置換基を有していてもよく、2個以上の置換基を有する場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルバモイル基、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、およびアシル基を挙げることができる。これらの置換基が置換可能な基である場合、さらに置換基を有してもよく、好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、およびアシルオキシ基を挙げることができる。

#### 【0263】



Q<sub>2</sub>で表されるカルバモイル基は、好ましくは炭素数1～50、より好ましくは炭素数6～40のカルバモイル基であり、例えば、無置換カルバモイル、メチルカルバモイル、N-エチルカルバモイル、N-プロピルカルバモイル、N-sec-ブチルカルバモイル、N-オクチルカルバモイル、N-シクロヘキシルカルバモイル、N-tert-ブチルカルバモイル、N-ドデシルカルバモイル、N-(3-ドデシルオキシプロピル)カルバモイル、N-オクタデシルカルバモイル、N-{3-(2,4-tert-ペンチルフェノキシ)プロピル}カルバモイル、N-(2-ヘキシルデシル)カルバモイル、N-フェニルカルバモイル、N-(4-ドデシルオキシフェニル)カルバモイル、N-(2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルフェニル)カルバモイル、N-ナフチルカルバモイル、N-3-ピリジルカルバモイル、N-ベンジルカルバモイルが挙げられる。

#### 【0264】

Q<sub>2</sub>で表されるアシル基は、好ましくは炭素数1～50、より好ましくは炭素数6～40のアシル基であり、例えば、ホルミル、アセチル、2-メチルプロパノイル、シクロヘキシルカルボニル、オクタノイル、2-ヘキシルデカノイル、ドデカノイル、クロロアセチル、トリフルオロアセチル、ベンゾイル、4-ドデシルオキシベンゾイル、2-ヒドロキシメチルベンゾイルが挙げられる。Q<sub>2</sub>で表されるアルコキシカルボニル基は、好ましくは炭素数2～50、より好ましくは炭素数6～40のアルコキシカルボニル基であり、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソブチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニルが挙げられる。

#### 【0265】

Q<sub>2</sub>で表されるアリールオキシカルボニル基は、好ましくは炭素数7～50、より好ましくは炭素数7～40のアリールオキシカルボニル基で、例えば、フェノキシカルボニル、4-オクチルオキシフェノキシカルボニル、2-ヒドロキシメチルフェノキシカルボニル、4-ドデシルオキシフェノキシカルボニルが挙げられる。Q<sub>2</sub>で表されるスルホニル基は、好ましくは炭素数1～50、より好ましくは炭素数6～40のスルホニル基で、例えば、メチルスルホニル、ブチルス

ルホニル、オクチルスルホニル、2-ヘキサデシルスルホニル、3-ドデシルオキシプロピルスルホニル、2-オクチルオキシ-5-tert-オクチルフェニルスルホニル、4-ドデシルオキシフェニルスルホニルが挙げられる。

#### 【0266】

Q<sub>2</sub>で表されるスルファモイル基は、好ましくは炭素数0～50、より好ましくは炭素数6～40のスルファモイル基で、例えば、無置換スルファモイル、N-エチルスルファモイル基、N-(2-エチルヘキシル)スルファモイル、N-デシルスルファモイル、N-ヘキサデシルスルファモイル、N-{3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピル}スルファモイル、N-(2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルフェニル)スルファモイル、N-(2-テトラデシルオキシフェニル)スルファモイルが挙げられる。Q<sub>2</sub>で表される基は、さらに、置換可能な位置に前記のQ<sub>1</sub>で表される5～7員の不飽和環の置換基の例として挙げた基を有していてもよく、2個以上の置換基を有する場合には、それ等の置換基は同一であっても異なってもよい。

#### 【0267】

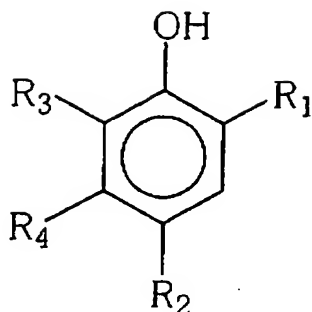
次に、式(A-1)で表される化合物の好ましい範囲について述べる。Q<sub>1</sub>としては5～6員の不飽和環が好ましく、ベンゼン環、ピリミジン環、1,2,3-トリアゾール環、1,2,4-トリアゾール環、テトラゾール環、1,3,4-チアジアゾール環、1,2,4-チアジアゾール環、1,3,4-オキサジアゾール環、1,2,4-オキサジアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、およびこれらの環がベンゼン環もしくは不飽和ヘテロ環と縮合した環が更に好ましい。また、Q<sub>2</sub>はカルバモイル基が好ましく、特に窒素原子上に水素原子を有するカルバモイル基が好ましい。

#### 【0268】

一般式(A-2)

#### 【0269】

## 【化 28】



## 【0270】

一般式 (A-2) において  $R_1$  はアルキル基、アシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基を表す。 $R_2$  は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、炭酸エステル基を表す。 $R_3$ 、 $R_4$  はそれぞれ一般式 (A-1) の置換基例で挙げたベンゼン環に置換可能な基を表す。 $R_3$  と  $R_4$  は互いに連結して縮合環を形成してもよい。

## 【0271】

$R_1$  は好ましくは炭素数 1 ~ 20 のアルキル基 (例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-オクチル基、シクロヘキシル基など)、アシルアミノ基 (例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、メチルウレイド基、4-シアノフェニルウレイド基など)、カルバモイル基 (n-ブチルカルバモイル基、N, N-ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、2-クロロフェニルカルバモイル基、2, 4-ジクロロフェニルカルバモイル基など) でアシルアミノ基 (ウレイド基、ウレタン基を含む) がより好ましい。 $R_2$  は好ましくはハロゲン原子 (より好ましくは塩素原子、臭素原子)、アルコキシ基 (例えばメトキシ基、ブトキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-デシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基など)、アリールオキシ基 (フェノキシ基、ナフトキシ基など) である。

## 【0272】

$R_3$  は好ましくは水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であ

り、ハロゲン原子がもっとも好ましい。R<sub>4</sub>は水素原子、アルキル基、アシルアミノ基が好ましく、アルキル基またはアシルアミノ基がより好ましい。これらの好ましい置換基の例はR<sub>1</sub>と同様である。R<sub>4</sub>がアシルアミノ基である場合R<sub>4</sub>はR<sub>3</sub>と連結してカルボスチリル環を形成することも好ましい。

#### 【0273】

一般式(A-2)においてR<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>が互いに連結して縮合環を形成する場合、縮合環としてはナフタレン環が特に好ましい。ナフタレン環には一般式(A-1)で挙げた置換基例と同じ置換基が結合していてもよい。一般式(A-2)がナフトール系の化合物であるとき、R<sub>1</sub>はカルバモイル基であることが好ましい。その中でもベンゾイル基であることが特に好ましい。R<sub>2</sub>はアルコキシ基、アリールオキシ基であることが好ましく、アルコキシ基であることが特に好ましい。

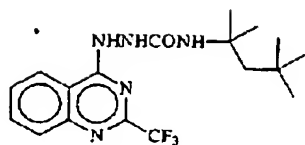
#### 【0274】

以下、本発明の現像促進剤の好ましい具体例を挙げる。本発明はこれらに限定されるものではない。

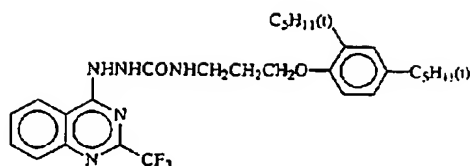
#### 【0275】

## 【化 29】

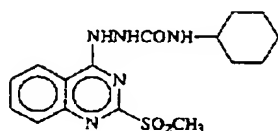
(A-1)



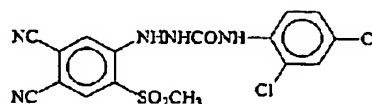
(A-2)



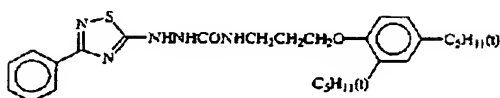
(A-3)



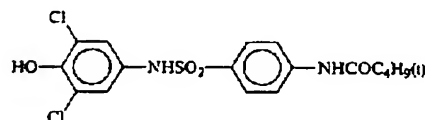
(A-4)



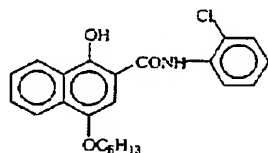
(A-5)



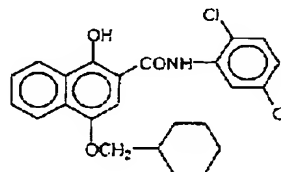
(A-6)



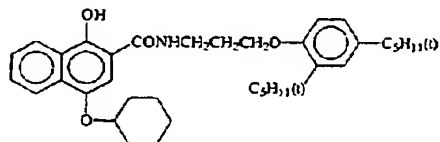
(A-7)



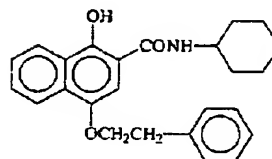
(A-8)



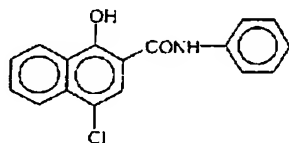
(A-9)



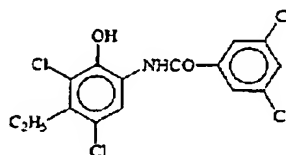
(A-10)



(A-11)



(A-12)



## 【0276】

## 7. 水素結合性化合物

本発明における還元剤が芳香族性の水酸基（-OH）またはアミノ基を有する場合、特に前述のビスフェノール類の場合には、これらの基と水素結合を形成することが可能な基を有する非還元性の化合物を併用することができる。

## 【0277】

水酸基またはアミノ基と水素結合を形成する基としては、ホスホリル基、スルホキシド基、スルホニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレイド基、3級アミノ基、含窒素芳香族基などが挙げられる。その中でも好ましいのはホスホリル基、スルホキシド基、アミド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ $Ra$ は $H$ 以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレタン基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ $Ra$ は $H$ 以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレイド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ $Ra$ は $H$ 以外の置換基）のようにブロックされている。）を有する化合物である。

## 【0278】

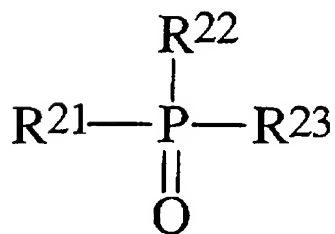
本発明で、特に好ましい水素結合性の化合物は下記一般式（D）で表される化合物である。

## 【0279】

一般式（D）

## 【0280】

【化30】



## 【0281】

一般式（D）において $R^{21}$ ないし $R^{23}$ は各々独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよい。

## 【0282】

$R^{21}$ ないし $R^{23}$ が置換基を有する場合の置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アル

キルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基などがあげられ、置換基として好ましいのはアルキル基またはアリール基でたとえばメチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-オクチル基、フェニル基、4-アルコキシフェニル基、4-アシルオキシフェニル基などがあげられる。

#### 【0283】

R<sup>21</sup>ないしR<sup>23</sup>のアルキル基としては具体的にはメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基などがあげられる。

#### 【0284】

アリール基としてはフェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-*t*-オクチルフェニル基、4-アニシジル基、3,5-ジクロロフェニル基などが挙げられる。

#### 【0285】

アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3,5,5-トリメチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。

#### 【0286】

アリールオキシ基としてはフェノキシ基、クレジルオキシ基、イソプロピルフェノキシ基、4-*t*-ブチルフェノキシ基、ナフトキシ基、ビフェニルオキシ基等が挙げられる。

#### 【0287】

アミノ基としてはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、N-メチル-N-ヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基等が挙げられる。

## 【0288】

R<sup>21</sup>ないしR<sup>23</sup>としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が好ましい。本発明の効果の点ではR<sup>21</sup>ないしR<sup>23</sup>のうち少なくとも一つ以上がアルキル基またはアリール基であることが好ましく、二つ以上がアルキル基またはアリール基であることがより好ましい。また、安価に入手する事ができるという点ではR<sup>21</sup>ないしR<sup>23</sup>が同一の基である場合が好ましい。

## 【0289】

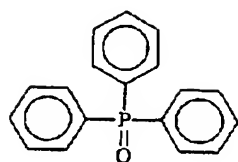
以下に本発明における一般式 (D) の化合物をはじめとする水素結合性化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0290】

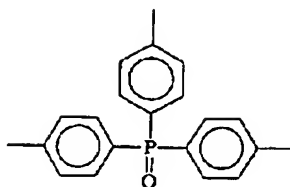


## 【化 3 1】

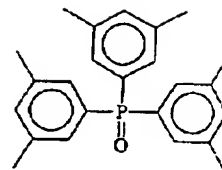
(D-1)



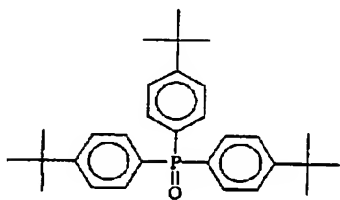
(D-2)



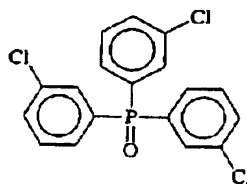
(D-3)



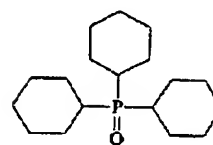
(D-4)



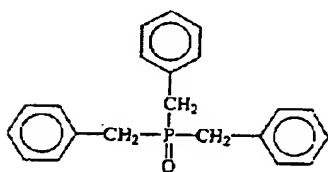
(D-5)



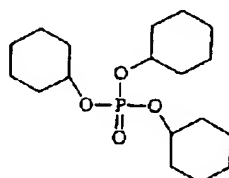
(D-6)



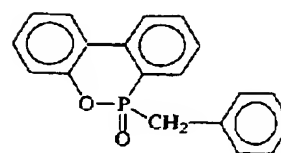
(D-7)



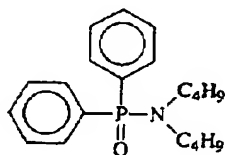
(D-8)



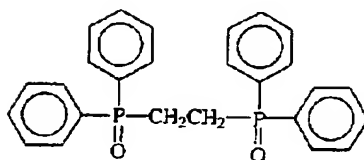
(D-9)



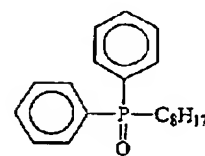
(D-10)



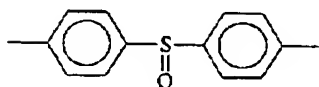
(D-11)



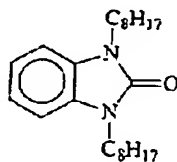
(D-12)



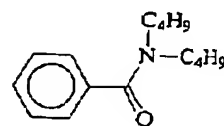
(D-13)



(D-14)



(D-15)



## 【0291】

水素結合性化合物の具体例は上述の他に欧州特許1096310号明細書、特開2002-156727号、特願2001-124796号に記載のものがあげられる。

## 【0292】

本発明の一般式 (D) の化合物は、還元剤と同様に溶液形態、乳化分散形態、

固体分散微粒子分散物形態で塗布液に含有せしめ、感光材料中で使用することができるが、溶液形態で使用する方が好ましい。本発明の化合物は、溶液状態でフェノール性水酸基、アミノ基を有する化合物と水素結合性の錯体を形成しており、還元剤と本発明の一般式 (D) の化合物との組み合わせによっては錯体として結晶状態で単離することができる。

### 【0293】

本発明の一般式 (D) の化合物は還元剤に対して、1～200モル%の範囲で使用する方が好ましく、より好ましくは10～150モル%の範囲で、さらに好ましくは20～100モル%の範囲である。

### 【0294】

#### 8. その他の添加剤

##### 1) ジスルフィド化合物

本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどに  $A_r-S-S-A_r$  で表されるジスルフィド化合物を含有させることが好ましい。式中、 $A_r$  は1個以上の窒素、硫黄、酸素、セレンウムまたはテルリウム原子を有する芳香族または縮合芳香環である。

### 【0295】

例えば、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンゾセレナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリン、またはキナゾリンが好ましく、ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾテルラゾールがより好ましい。

### 【0296】

これらの芳香環は置換基を有してもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子 (例えば Br、Cl)、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、アルキル基 (好ましくは1～4個の炭素原子を有するもの)、アルコキシ基 (好ましくは1～4個の炭素原子を有するもの) およびアリール基 (置換基を有してもよい)

が好ましい。

### 【0297】

ジスルフィド化合物の添加量は、画像形成層のハロゲン化銀 1 モル当たり 0.001～1 モルの範囲が好ましく、0.003～0.1 モルがより好ましい。

### 【0298】

#### 2) 色調剤

本発明の熱現像感光材料では色調剤の添加が好ましく、色調剤については、特開平10-62899号の段落番号0054～0055、欧州特許公開第0803764A1号の第21ページ第23～48行、特開2000-356317号や特開2000-187298号に記載されており、特に、フタラジノン類（フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩；例えば4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオン）；フタラジノン類とフタル酸類（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸、フタル酸二アンモニウム、フタル酸ナトリウム、フタル酸カリウムおよびテトラクロロ無水フタル酸）との組合せ；フタラジン類（フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩；例えば4-(1-ナフチル)フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-t-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジンおよび2,3-ジヒドロフタラジン）が好ましく、特に、沃化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀との組合わせにおいては、フタラジン類とフタル酸類の組合わせが好ましい。

### 【0299】

色調剤の好ましい添加量としては、画像形成層の銀 1 モル当たり 0.1 モル%～50 モル%であり、さらに好ましくは 0.5～20 モル%である。

### 【0300】

#### 3) かぶり防止剤

本発明はかぶり防止剤として下記一般式 (H) で表される化合物を含有するのが好ましい。

### 【0301】

一般式 (H)  $Q-(Y)_n-C(Z_1)(Z_2)X$

### 【0302】

一般式 (H) において、Q はアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Y は 2 価の連結基を表し、n は 0 または 1 を表し、Z<sub>1</sub> および Z<sub>2</sub> はハロゲン原子を表し、X は水素原子または電子求引性基を表す。

### 【0303】

Q は好ましくはハメットの置換基定数  $\sigma_p$  が正の値をとる電子求引性基で置換されたフェニル基を表す。ハメットの置換基定数に関しては、Journal of Medicinal Chemistry, 1973, Vol. 16, No. 11, 1207-1216 等を参考にすることができる。

### 【0304】

このような電子求引性基としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子（ $\sigma_p$  値：0.06）、塩素原子（ $\sigma_p$  値：0.23）、臭素原子（ $\sigma_p$  値：0.23）、ヨウ素原子（ $\sigma_p$  値：0.18））、トリハロメチル基（トリブロモメチル（ $\sigma_p$  値：0.29）、トリクロロメチル（ $\sigma_p$  値：0.33）、トリフルオロメチル（ $\sigma_p$  値：0.54））、シアノ基（ $\sigma_p$  値：0.66）、ニトロ基（ $\sigma_p$  値：0.78）、脂肪族・アリールもしくは複素環スルホニル基（例えば、メタンスルホニル（ $\sigma_p$  値：0.72））、脂肪族・アリールもしくは複素環アシル基（例えば、アセチル（ $\sigma_p$  値：0.50）、ベンゾイル（ $\sigma_p$  値：0.43））、アルキニル基（例えば、 $C\equiv CH$ （ $\sigma_p$  値：0.23））、脂肪族・アリールもしくは複素環オキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル（ $\sigma_p$  値：0.45）、フェノキシカルボニル（ $\sigma_p$  値：0.44））、カルバモイル基（ $\sigma_p$  値：0.36）、スルファモイル基（ $\sigma_p$  値：0.57）、スルホキシド基、ヘテロ環基、ホスホリル基等があげられる。

$\sigma_p$  値としては好ましくは 0.2～2.0 の範囲で、より好ましくは 0.4 から 1.0 の範囲である。

### 【0305】

電子求引性基として好ましいのは、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基、カルボキシル基、アルキルまたはアリールカルボニル基、およびアリールスルホニル基であり、特に好ましくはカルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキル

ホスホリル基であり、カルバモイル基が最も好ましい。

【0306】

Xは、好ましくは電子求引性基であり、より好ましくはハロゲン原子、脂肪族・アリールもしくは複素環スルホニル基、脂肪族・アリールもしくは複素環アシル基、脂肪族・アリールもしくは複素環オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基であり、特に好ましくはハロゲン原子である。

ハロゲン原子の中でも、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、更に好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。

【0307】

Yは好ましくは $-C(=O)-$ 、 $-SO-$ または $-SO_2-$ を表し、より好ましくは $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ であり、特に好ましくは $-SO_2-$ である。nは、0または1を表し、好ましくは1である。

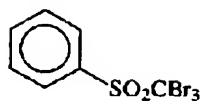
【0308】

以下に本発明の一般式(H)の化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

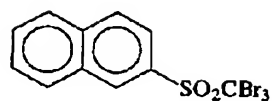
【0309】

## 【化 3 2】

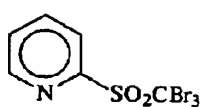
(4-1)



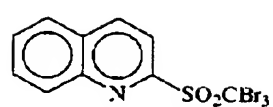
(4-2)



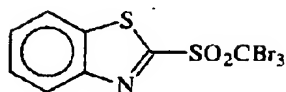
(4-3)



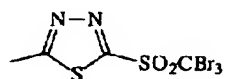
(4-4)



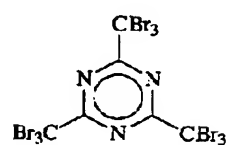
(4-5)



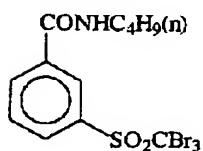
(4-6)



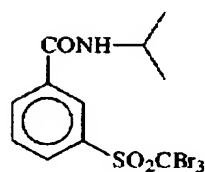
(4-7)



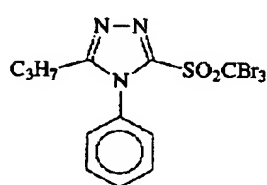
(4-8)



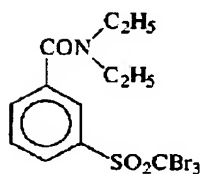
(4-9)



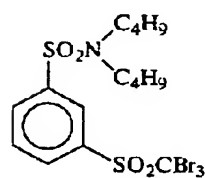
(4-10)



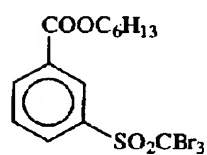
(4-11)



(4-12)



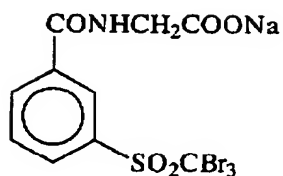
(4-13)



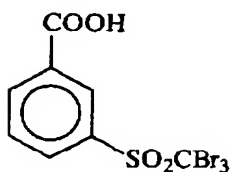
## 【0 3 1 0】

## 【化 3 3】

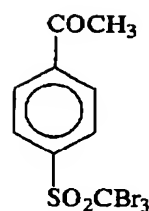
(4-14)



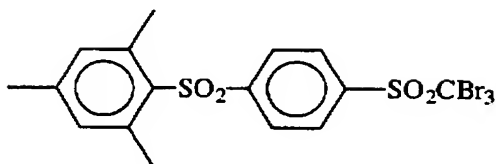
(4-15)



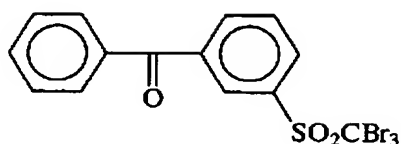
(4-16)



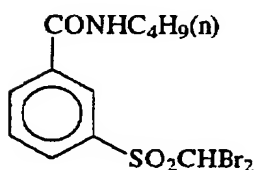
(4-17)



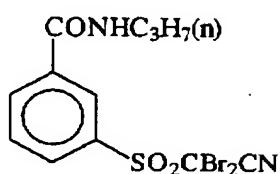
(4-18)



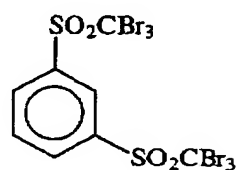
(4-19)



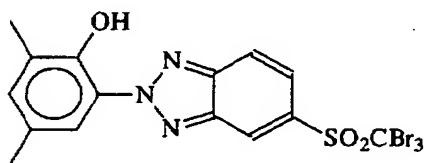
(4-20)



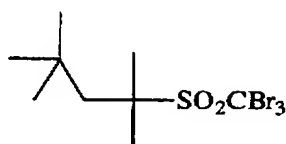
(4-21)



(4-22)



(4-23)



## 【0311】

本発明の一般式 (H) で表される化合物は画像形成層の非感光性銀塩 1 モル当たり、 $10^{-4}$ ～0.8モルの範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは $10^{-3}$ ～0.1モルの範囲で、さらに好ましくは $5 \times 10^{-3}$ ～0.05モルの範囲で使用する事が好ましい。

## 【0312】

特に、本発明のヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀を用いた場合、十分なかぶり防止効果を得るためにはこの一般式 (H) の化合物の添加量は重要であり、 $5 \times 10^{-3} \sim 0.03$ モルの範囲で使用する事が最も好ましい。

#### 【0313】

本発明において、一般式 (H) で表される化合物を感光材料に含有せしめる方法としては、前記還元剤の含有方法に記載の方法が挙げられる。

#### 【0314】

一般式 (H) で表される化合物の融点は  $200^{\circ}\text{C}$  以下であることが好ましく、さらに好ましくは  $170^{\circ}\text{C}$  以下がよい。

#### 【0315】

本発明に用いられるその他の有機ポリハロゲン化物として、特開平 11-65021 号の段落番号 0111~0112 に記載の特許に開示されているものが挙げられる。特に特願平 11-87297 号の式 (P) で表される有機ハロゲン化合物、特開平 10-339934 号の一般式 (II) で表される有機ポリハロゲン化合物、特願平 11-205330 号に記載の有機ポリハロゲン化合物が好ましい。

#### 【0316】

##### 4) その他のカブリ防止剤

本発明において単独または組合わせて使用することができる適当なカブリ防止剤、安定剤及び安定剤前駆体としては、米国特許第 2,131,038 号明細書及び同第 2,694,716 号明細書に記載のチアゾニウム塩、米国特許第 2,886,487 号明細書及び同第 2,444,605 号明細書に記載のアザインデン、特開平 9-329865 号及び米国特許第 6,083,681 号明細書に記載の化合物、米国特許第 2,728,663 号明細書に記載の水銀塩、米国特許第 3,287,135 号明細書に記載のウラゾール、米国特許第 3,235,652 号明細書に記載のスルホカテコール、英国特許第 623,448 号明細書に記載のオキシム、ニトロン、ニトロインダゾール、米国特許第 2,839,405 号明細書に記載の多価金属塩、米国特許第 3,220,839 号明細書に記載のチウロニウム塩、米国特許第 2,566,263 号明細書及び同第 2,59



7, 915号明細書に記載のパラジウム、白金及び金塩、米国特許第4, 108, 665号明細書及び同第4, 442, 202号明細書に記載のハロゲン置換有機化合物、米国特許第4, 128, 557号明細書、同第4, 137, 079号明細書、同第4, 138, 365号明細書及び同第4, 459, 350号明細書に記載のトリアジンならびに米国特許第4, 411, 985号明細書に記載のリン化合物などがある。

#### 【0317】

本発明の熱現像感光材料において、画像形成層にカブリ防止剤として水銀(II)塩を加えることが有利なことがある。この目的に好ましい水銀(II)塩は、酢酸水銀及び臭化水銀である。本発明に使用する水銀の添加量としては、塗布された1モル当たり好ましくは1ナノモル(nmol)～1ミリモル(mmol)、さらに好ましくは10ナノモル(nmol)～100マイクロモル( $\mu$ mol)の範囲である。

#### 【0318】

本発明の熱現像感光材料は、高感度化やカブリ防止を目的として安息香酸類を含有してもよい。安息香酸類はいかなる安息酸誘導体をも用いることができるが、好ましい構造の例としては、米国特許第4, 784, 939号明細書、同第4, 152, 160号明細書、特開平9-281687号公報、同9-329864号公報、同9-329865号公報などに記載の化合物が挙げられる。本発明で用いる安息香酸類は感光材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては画像形成層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。安息香酸類の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。安息香酸類の添加方法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。安息香酸類の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり1マイクロモル( $\mu$ mol)以上2モル(mol)以下が好ましく、1ミリモル(mmol)以上0.5モル(mol)以下がさらに好ましい。

## 【0319】

本発明における熱現像感光材料はカブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有しても良い。アゾリウム塩としては、特開昭59-193447号記載の一般式 (XI) で表される化合物、特公昭55-12581号記載の化合物、特開昭60-153039号記載の一般式 (II) で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は感光材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては画像形成層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。

## 【0320】

アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加方法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。

## 【0321】

本発明においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり  $1 \times 10^{-6}$  モル以上2モル以下が好ましく、 $1 \times 10^{-3}$  モル以上0.5モル以下がさらに好ましい。

## 【0322】

## 5) 可塑剤、潤滑剤

本発明の熱現像感光性層に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については特開平11-65021号段落番号0117に記載されている。滑り剤については特開平11-84573号段落番号0061~0064や特願平11-106881号段落番号0049~0062に記載されている。

## 【0323】

## 6) 染料、顔料

本発明の感光性層には色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料を用いることができる。

## 【0324】

画像形成層の露光波長での光吸収が 0.1 以上 0.6 以下であることが好ましく、0.2 以上 0.5 以下であることがさらに好ましい。吸収が大きいと  $D_{min}$  が上昇し画像が判別しにくくなり、吸収が少ないと鮮鋭性が損なわれることがある。本発明における感光性ハロゲン化銀層に吸収をつけるにはいかなる方法でも良いが染料に用いることが好ましい。染料としては先述の吸収条件を満たすものであればいかなるものでもよく、例えばピラゾロアゾール染料、アントラキノン染料、アゾ染料、アゾメチン染料、オキソノール染料、カルボシアニン染料、スチリル染料、トリフェニルメタン染料、インドアニリン染料、インドフェノール染料、スクアリリウム染料などが挙げられる。本発明に用いられる好ましい染料としてはアントラキノン染料（例えば特開平 5-341441 号公報記載の化合物 1~9、特開平 5-165147 号公報記載の化合物 3-6~18 及び 8-23~38 など）、アゾメチン染料（特開平 5-341441 号公報記載の化合物 17~47 など）、インドアニリン染料（例えば特開平 5-289227 号公報記載の化合物 11~19、特開平 5-341441 号公報記載の化合物 47、特開平 5-165147 号公報記載の化合物 2-10~11 など）、アゾ染料（特開平 5-341441 号公報記載の化合物 10~16）及びスクアリリウム染料（特開平 10-104779 号公報記載の化合物 1~20、米国特許 5,380,635 号明細書記載の化合物 1a~3d）である。これらの染料の添加法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物、高分子媒染剤に媒染された状態などいかなる方法でも良い。これらの化合物の使用量は目的の吸収量によって決められるが、一般的に  $1\text{ m}^2$  当たり  $1\text{ }\mu\text{g}$  以上  $1\text{ g}$  以下の範囲で用いることが好ましい。

#### 【0325】

また、米国特許第 3,253,921 号明細書、同第 2,274,782 号明細書、同第 2,527,583 号明細書及び同第 2,956,879 号明細書に記載されているような光吸収物質をフィルター染料として表面保護層に含ませることができる。また、例えば米国特許第 3,282,699 号明細書に記載のように染料を媒染することができる。フィルター染料の使用量としては露光波長での吸光度として 0.1~3 が好ましく、0.2~1.5 が特に好ましい。

## 【0326】

本発明の熱現像感光材料では、感光性ハロゲン化銀粒子含有層以外の部分いずれかが露光波長での吸収で0.1以上3.0以下であることが好ましく、0.3以上2.0以下であることがハレーション防止の点においてさらに好ましい。該露光波長での吸収を有する部分としては感光性ハロゲン化銀粒子含有層の支持体を挟んで反対の面の層（バック層、バック面下塗りもしくは下引き層、バック層の保護層）あるいは感光性ハロゲン化銀粒子含有層と支持体の間（下塗りもしくは下引き層）が好ましい。

## 【0327】

なお、本発明では感光性ハロゲン化銀粒子が赤外領域に分光増感されているが、感光性ハロゲン化銀粒子含有層以外の部分に吸収を持たせる場合、いかなる方法でもよく、可視領域での吸収極大が0.3以下となることが好ましい。用いる染料としては、感光性ハロゲン化銀層に吸収を持たせる染料と同様のものを使用して該感光性ハロゲン化銀層に用いた染料とは同一でも異なってもよい。

## 【0328】

## 7) 超硬調化剤

印刷製版用途に適した超硬調画像形成のためには、画像形成層に超硬調化剤を添加することが好ましい。超硬調化剤やその添加方法及び添加量については、特開平11-65021号公報段落番号0118、特開平11-223898号公報段落番号0136～0193、特願平11-87297号明細書の式(H)、式(1)～(3)、式(A)、(B)の化合物、特願平11-91652号明細書記載の一般式(III)～(V)の化合物（具体的化合物：化21～化24）、硬調化促進剤については特開平11-65021号公報段落番号0102、特開平11-223898号公報段落番号0194～0195に記載されている。

## 【0329】

蟻酸や蟻酸塩を強いかぶらせ物質として用いるには、感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側に銀1モル当たり5ミリモル以下、さらには1ミリモル以下で含有することが好ましい。

## 【0330】

本発明の熱現像感光材料で超硬調化剤を用いる場合には五酸化二リンが水和し

てできる酸またはその塩を併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸（塩）、ピロリン酸（塩）、オルトリン酸（塩）、三リン酸（塩）、四リン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）などを挙げることができる。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、オルトリン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）を挙げるができる。具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどが挙げられる。

#### 【0331】

五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩の使用量（感光材料 1 m<sup>2</sup>あたりの塗布量）は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、0.1～500 mg/m<sup>2</sup>が好ましく、0.5～100mg/m<sup>2</sup>がより好ましい。

#### 【0332】

#### 9. 層構成、およびその他の構成成分

本発明の熱現像感光材料は、画像形成層に加えて非感光性層を有することができる。非感光性層は、その配置から（a）画像形成層の上（支持体よりも遠い側）に設けられる表面保護層、（b）複数の画像形成層の間や画像形成層と保護層の間に設けられる中間層、（c）画像形成層と支持体との間に設けられる下塗り層、（d）画像形成層の反対側に設けられるバック層に分類できる。

#### 【0333】

また、光学フィルターとして作用する層を設けることができるが、（a）または（b）の層として設けられる。アンチハレーション層は、（c）または（d）の層として感光材料に設けられる。

#### 【0334】

##### 1) 表面保護層

本発明における熱現像感光材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層は単層でもよいし、複数層であってもよい。

#### 【0335】

表面保護層のバインダーとしては、いかなるポリマーを使用してもよい。このバインダーの例としては、ポリエステル、ゼラチン、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体などがあるが、セルロース誘導体が好ましい。セルロース誘導体の例を以下に挙げるがこれらに限られるわけではない。セルロース誘導体としては、例えば、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースプロピオネート、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどやこれらの混合物がある。表面保護層の厚さとしては0.1～10  $\mu\text{m}$ が好ましく、1～5  $\mu\text{m}$ が特に好ましい。

### 【0336】

表面保護層には、いかなる付着防止材料を使用してもよい。付着防止材料の例としては、ワックス、流動パラフィン、シリカ粒子、スチレン含有エラストマー性ブロックコポリマー（例えば、スチレン-ブタジエンスチレン、スチレン-イソプレンスチレン）、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースプロピオネートやこれらの混合物などがある。

### 【0337】

#### 2) アンチハレーション層

アンチハレーション層を画像形成層に対して露光光源から遠い側に設けることができる。アンチハレーション層については特開平11-65021号段落番号0123～0124、特開平11-223898号、同9-230531号、同10-36695号、同10-104779号、同11-231457号、同11-352625号、同11-352626号等に記載されている。

### 【0338】

アンチハレーション層には、露光波長に吸収を有するアンチハレーション染料を含有する。本発明の熱現感光材料は露光波長が赤外域にあり赤外線吸収染料を用いればよいが、その場合には可視域に吸収を有しない染料が好ましい。

### 【0339】

可視域に吸収を有する染料を用いてハレーション防止を行う場合には、画像形成後には染料の色が実質的に残らないようにすることが好ましく、熱現像の熱により消色する手段を用いることが好ましく、特に非感光性層に熱消色染料と塩基

プレカーサーとを添加してアンチハレーション層として機能させることが好ましい。これらの技術については特開平11-231457号等に記載されている。

#### 【0340】

消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度（吸光度）が0.1を越える量で使用する。光学濃度は、0.2～2であることが好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に0.001～1 g/m<sup>2</sup>程度である。

#### 【0341】

なお、このように染料を消色すると、熱現像後の光学濃度を0.1以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。

#### 【0342】

このような消色染料と塩基プレカーサーを用いる熱消色においては、特開平11-352626号に記載のような塩基プレカーサーと混合すると融点を3℃以上降下させる物質（例えば、ジフェニルスルホン、4-クロロフェニル（フェニル）スルホン）を併用することが熱消色性等の点で好ましい。

#### 【0343】

##### 3) バック層

本発明に適用することのできるバック層については特開平11-65021号段落番号0128～0130に記載されている。

#### 【0344】

バック層のバインダーとしては、透明または半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他のフィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ（ビニルアルコール）、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ（ビニルピロリドン）、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）、ポリ（メチルメタクリル酸）、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（メタクリル酸）、コポリ（スチレンー無水マレイン酸）、コポリ（スチレンーアクリロニトリル）、コポリ

(スチレン-ブタジエン)、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)及びポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(ビニルアセテート)、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。バインダーは水または有機溶媒またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

#### 【0345】

本発明においては、銀色調、画像の経時変化を改良する目的で300～450 nmに吸収極大を有する着色剤を添加することができる。このような着色剤は、特開昭62-210458号、同63-104046号、同63-103235号、同63-208846号、同63-306436号、同63-314535号、特開平01-61745号、特願平11-276751号などに記載されている。このような着色剤は、通常、0.1 mg/m<sup>2</sup>～1 g/m<sup>2</sup>の範囲で添加され、添加する層としては感光性層の反対側に設けられるバック層が好ましい。

#### 【0346】

##### 4) マット剤

本発明において、搬送性改良のためにマット剤を表面保護層、およびバック層に添加することが好ましい。

#### 【0347】

また、乳剤面のマット度は、画像部に小さな白抜けが生じ、光漏れが発生するいわゆる星屑故障が生じなければいかようにも良いが、ベック平滑度が200秒以上10000秒以下が好ましく、特に300秒以上8000秒以下が好ましい。ベック平滑度は、日本工業規格(JIS) P8119「紙および板紙のベック試験器による平滑度試験方法」およびTAPPI標準法T479により容易に求めることができる。

#### 【0348】

本発明においてバック層のマット度としてはベック平滑度が250秒以下10秒以上が好ましく、180秒以下50秒以上が好ましく、さらに好ましくは500秒以下40秒以上である。

#### 【0349】



本発明において、マット剤は感光材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

### 【0350】

本発明に用いることのできるマット剤は、塗布溶媒に不溶性の有機または無機の微粒子である。例えば米国特許第1,939,213号明細書、同2,701,245号明細書、同2,322,037号明細書、同3,262,782号明細書、同3,539,344号明細書、同3,767,448号明細書等の各明細書に記載の有機マット剤、同1,260,772号明細書、同2,192,241号明細書、同3,257,206号明細書、同3,370,951号明細書、同3,523,022号明細書、同3,769,020号明細書等の各明細書に記載の無機マット剤など当業界でよく知られたものを用いることができる。例えば具体的にはマット剤として用いることのできる有機化合物の例としては、水分散性ビニル重合体の例としてポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリビニルアセテート、ポリエチレンカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンなど、セルロース誘導体の例としてはメチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネートなど、澱粉誘導体の例としてカルボキシ澱粉、カルボキシニトロフェニル澱粉、尿素-ホルムアルデヒド-澱粉反応物など、公知の硬化剤で硬化したゼラチン及びコアセルバート硬化して微小カプセル中空粒体とした硬化ゼラチンなど好ましく用いることができる。無機化合物の例としては二酸化珪素、二酸化チタン、二酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、公知の方法で減感した塩化銀、同じく臭化銀（ガラス、珪藻土など）を好ましく用いることができる。上記のマット剤は必要に応じて異なる種類の物質を混合して用いることができる。マット剤の大きさ、形状に特に限定はなく、任意の粒径のものを用いることができる。本発明の実施に際しては $0.1\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ との粒径のものを用いるのが好ましい。また、マット剤の粒径分布は狭くても広くても良い。一方、マット剤は感光材料のヘイズ、表面光沢に大きく

影響することから、マツト剤作製時あるいは複数のマツト剤の混合により、粒径、形状及び粒径分布を必要に応じた状態にすることが好ましい。

#### 【0351】

##### 5) 硬膜剤

本発明の感光性層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。

硬膜剤の例としてはT.H.James著"THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION"(Macmillan Publishing Co., Inc.刊、1977年刊)77頁から87頁に記載の各方法があり、クロムみょうばん、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-*s*-トリアジンナトリウム塩、N,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)、N,N-プロピレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)の他、同書78頁など記載の多価金属イオン、米国特許4,281,060号、特開平6-208193号などのポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号などのエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

#### 【0352】

硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

#### 【0353】

具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN.Harnby、M.F. Edwards、A.W.Nienow著、高橋幸司訳"液体混合技術"(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

#### 【0354】

##### 6) 界面活性剤

#### 【0355】

本発明の熱現像感光材料には、塗布性、帯電改良などを目的として界面活性剤

を用いてもよい。界面活性剤の例としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、フッ素系などいかなるものも適宜用いられる。具体的には、特開昭62-170950号公報、米国特許第5,380,644号明細書などに記載のフッ素系高分子界面活性剤、特開昭60-244945号公報、特開昭63-188135号公報などに記載のフッ素系界面活性剤、米国特許第3,885,965号明細書などに記載のポリシロキ酸系界面活性剤、特開平6-301140号公報などに記載のポリアルキレンオキサイドやアニオン系界面活性剤などが挙げられる。

#### 【0356】

本発明ではフッ素系界面活性剤を使用することが特に好ましい。フッ素系界面活性剤の好ましい具体例は特開平10-197985号、特開2000-19680号、特開2000-214554号等に記載されている化合物が挙げられる。また、特開平9-281636号記載の高分子フッ素系界面活性剤も好ましく用いられる。本発明においては、特願2000-206560号記載のフッ素系界面活性剤の使用が特に好ましい。

#### 【0357】

##### 7) 塗布溶剤

溶剤の例としては新版溶剤ポケットブック（オーム社、1994年刊）などに挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。また、本発明で使用する溶剤の沸点としては40℃以上180℃以下のものが好ましい。溶剤の例として具体的には、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、1,1,1-トリクロロエタン、テトラヒドロフラン、トリエチルアミン、チオフェン、トリフルオロエタノール、パーフルオロペンタン、キシレン、n-ブタノール、フェノール、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、炭酸ジエチル、クロロベンゼン、ジブチルエーテル、アニソール、エチレングリコールジエチルエーテル、N,N-ジメチルホルムアミド、モルホリン、プロパンスルトン、パーフルオロトリブチルアミン、水などが挙げられる。

#### 【0358】

## 8) 帯電防止剤

また、本発明では、公知の種々の金属酸化物あるいは導電性ポリマーなどを含む帯電防止層を有しても良い。帯電防止層は前述の下塗り層、バック層表面保護層などと兼ねても良く、また別途設けてもよい。帯電防止層については、特開平11-65021号段落番号0135、特開昭56-143430号、同56-143431号、同58-62646号、同56-120519号、特開平11-84573号の段落番号0040～0051、米国特許第5,575,957号、特開平11-223898号の段落番号0078～0084に記載の技術を適用することができる。

## 【0359】

## 9) 支持体

支持体としては、ポリエステルフィルム、下塗りポリエステルフィルム、ポリ（エチレンテレフタレート）フィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、硝酸セルロースフィルム、セルロースエステルフィルム、ポリ（ビニルアセタール）フィルム、ポリカーボネートフィルム及び関連するまたは樹脂状の材料、ならびにガラス、紙、金属などが挙げられる。また、可撓性基材、特に、部分的にアセチル化された、もしくはバライタ及び／または $\alpha$ -オレフィンポリマー、特にポリエチレン、ポリプロピレン（エチレン-ブテンコポリマーなどの炭素数2～10の $\alpha$ -オレフィン・ポリマーによりコートされた紙支持体も用いることができる。支持体は透明であっても不透明であってもよいが、透明であることが好ましい。

## 【0360】

透明支持体は二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、130～185℃の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。

## 【0361】

医療用の熱現像感光材料の場合、透明支持体は青色染料（例えば、特開平8-240877号実施例記載の染料-1）で着色されていてもよいし、無着色でもよい。具体的な支持体の例は、特開平11-65021同号段落番号0134に記載されている。

## 【0362】

支持体には、特開平11-84574号の水溶性ポリエステル、同10-186565号のストレッチタジエン共重合体、特開2000-39684号や特願平11-106881号段落番号0063～0080の塩化ビニリデン共重合体などの下塗り技術を適用することが好ましい。

## 【0363】

## 10) その他の添加剤

熱現像感光材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。特開平11-65021号段落番号0133の記載の溶剤を添加しても良い。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについてW098/36322号、EP803764A1号、特開平10-186567号、同10-18568号等を参考にすることができる。

## 【0364】

## 11) 塗布方式

本発明における熱現像感光材料はいかなる方法で塗布されても良い。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler、Petert M. Schweizer著”LIQUID FILM COATING”(CHAPMAN & HALL社刊、1997年) 399頁から536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはエクストルージョンコーティングが用いられる。

## 【0365】

## 12) 包装材料

本発明の熱現像感光材料は、使用される前の保存時に写真性能の変質を防ぐため、あるいはロール状態の製品形態の場合にはカールしたり巻き癖が付くのを防ぐために、酸素透過率および／または水分透過率の低い包装材料で密閉包装するのが好ましい。酸素透過率は、25℃で $50\text{ ml/atm/m}^2\cdot\text{day}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $10\text{ ml/atm/m}^2\cdot\text{day}$ 以下であ

り、さらに好ましくは  $1.0 \text{ ml/atm/m}^2 \cdot \text{day}$  以下である。水分透過率は、 $10 \text{ g/atm/m}^2 \cdot \text{day}$  以下であることが好ましく、より好ましくは  $5 \text{ g/atm/m}^2 \cdot \text{day}$  以下であり、さらに好ましくは  $1 \text{ g/atm/m}^2 \cdot \text{day}$  以下である。酸素透過率および/または水分透過率の低い包装材料の具体例としては、例えば特開平8-254793号、特開2000-206653号に記載されているものを利用することができる。

### 【0366】

#### 13) その他の利用できる技術

本発明の熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、EP803764A1号、EP883022A1号、W098/36322号、特開昭56-62648号、同58-62644号、特開平9-43766、同9-281637、同9-297367号、同9-304869号、同9-311405号、同9-329865号、同10-10669号、同10-62899号、同10-69023号、同10-186568号、同10-90823号、同10-171063号、同10-186565号、同10-186567号、同10-186569号～同10-186572号、同10-197974号、同10-197982号、同10-197983号、同10-197985号～同10-197987号、同10-207001号、同10-207004号、同10-221807号、同10-282601号、同10-288823号、同10-288824号、同10-307365号、同10-312038号、同10-339934号、同11-7100号、同11-15105号、同11-24200号、同11-24201号、同11-30832号、同11-84574号、同11-65021号、同11-109547号、同11-125880号、同11-129629号、同11-133536号～同11-133539号、同11-133542号、同11-133543号、同11-223898号、同11-352627号、同11-305377号、同11-305378号、同11-305384号、同11-305380号、同11-316435号、同11-327076号、同11-338096号、同11-338098号、同11-338099号、同11-343420号、特願2000-187298号、同2000-10229号、同2000-47345号、同2000-206642号、同2000-98530号、同2000-98531号、同2000-112059号、同2000-112060号、同2000-112104号、同2000-112064号、同2000-171936号も挙げられる。

### 【0367】

#### 14) カラー画像形成

本発明の熱現像感光材料を用いてカラー画像を得る方法としては特開平7-13295号公報第10項左欄48行目から11左欄40行目に記載の方法がある。

。また、カラー染料画像の安定剤としては英国特許第 1, 326, 889 号明細書、米国特許第 3, 432, 300 号明細書、同第 3, 698, 909 号明細書、同第 3, 574, 627 号明細書、同第 3, 573, 050 号明細書、同第 3, 764, 337 号明細書及び同第 4, 042, 394 号明細書に例示されているものを使用できる。

多色カラー熱現像感光材料の場合、各画像形成層は、一般的に、米国特許第 4, 460, 681 号明細書に記載されているように、各画像形成層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

### 【0368】

#### 10. 画像形成方法

##### 1) 露光

本発明の感光材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明のようにヨウ化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤は、従来はその感度が低くて問題であった。しかし、レーザー光のような高照度で書き込むことで低感度の問題も解消され、しかもより少ないエネルギーで画像記録できることがわかった。このような強い光で短時間に書き込むことによって目標の感度を達成することができる。

### 【0369】

特に最高濃度 ( $D_{max}$ ) を出すような露光量を与える場合、感光材料表面の好ましい光量は  $0.1 \text{ W/mm}^2 \sim 100 \text{ W/mm}^2$  である。より好ましくは  $0.5 \text{ W/mm}^2 \sim 50 \text{ W/mm}^2$  であり、最も好ましくは  $1 \text{ W/mm}^2 \sim 50 \text{ W/mm}^2$  である。

### 【0370】

本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{He-Ne}$ ,  $\text{He-Cd}$ )、YAG レーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第 2 高調波発生素子などを用いることもできる。好ましく用いられるレーザーは、熱現像感光材料の分光増感色素などの光吸収ピーク波長に対応して決まるが、赤～赤外発光の  $\text{He-Ne}$  レーザー、赤色半導体レーザー

、あるいは青～緑発光の  $\text{Ar}^+$ 、 $\text{He-Ne}$ 、 $\text{He-Cd}$  レーザー、青色半導体レーザーである。近年、特に、SHG (Second Harmonic Generator) 素子と半導体レーザーを一体化したモジュールや青色半導体レーザーが開発されてきて、短波長領域のレーザー出力装置がクローズアップされてきた。青色半導体レーザーは、高精細の画像記録が可能であること、記録密度の増大、かつ長寿命で安定した出力が得られることから、今後需要が拡大していくことが期待されている。レーザー光のピーク波長は、300 nm～500 nm も好ましく、特に400 nm～500 nm が好ましい。赤～赤外では、好ましいレーザー光のピーク波長は、600 nm～900 nm、好ましくは620 nm～850 nm である。

#### 【0371】

レーザー光は、高周波重畳などの方法によって縦マルチに発振していることも好ましく用いられる。

#### 【0372】

##### 2) 熱現像

本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80～250℃であり、さらに好ましくは100～140℃である。現像時間としては1～180秒が好ましく、10～90秒がさらに好ましい。

#### 【0373】

熱現像の方式としてはプレートヒーター方式が好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式とは特開平11-133572号に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒータからなり、かつ前記プレートヒータの一方の面に沿って複数の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒータとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒータを2～6段に分けて先端部については1～10℃程度温度を下げるのが好ましい。

#### 【0374】

このような方法は特開昭54-30032号にも記載されており、熱現像感光材料に含



有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることでの熱現像感光材料の支持体形状の変化を押さえることもできる。

### 【0375】

また、別の加熱方法として、米国特許第4,460,681号明細書及び同第4,374,921号明細書に示されるような裏面抵抗性加熱層 (backside resistive heating layer) を設け、通電することによって発熱させ、加熱することもできる。

### 【0376】

#### 3) システム

露光部および熱現像部を備えた医療用レーザーイメージャーとして富士メディカルドライイメージャー—FM—DPLおよびDRYP IX 7000を挙げることができる。該システムは、Fuji Medical Review No. 8, page 39～55に記載されており、それらの技術を利用することができる。また、DICOM規格に適合したネットワークシステムとして富士メディカル(株)が提案した「AD network」の中のレーザーイメージャー用の熱現像感光材料としても適用することができる。

### 【0377】

#### 11. 本発明の用途

本発明の高ヨウ化銀写真乳剤を用いた熱現像感光材料は、銀画像による黑白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。

### 【0378】

#### 【実施例】

以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されることはない。

#### 実施例1

##### 1. 支持体の作製

濃度0.170に青色着色した、厚み175 $\mu$ mのPETフィルムの両面に8

W/m<sup>2</sup>・min のコロナ放電処理を施した。

### 【0379】

#### 2. バック層の塗布

830 g の MEK を攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート (Eastman Chemical 社、CAB381-20) 84.2 g 及びポリエステル樹脂 (Bostic 社、Vitel PE2200B) 4.5 g を添加し溶解した。この溶解した液に、メタノール 43.2 g に溶解したフッ素系活性剤 (旭硝子社、サーフロン KH40) 4.5 g とフッ素系活性剤 (大日本インク社、メガファック F120K) 2.3 g を添加して、溶解するまで十分に攪拌を行った。最後に、メチルエチルケトンに 1 質量% の濃度でディゾルバー型ホモジナイザーにて分散したシリカ (W. R. Grace 社、シロイド 64X6000) 75 g を添加、攪拌し、バック層塗布液を調製した。

このように調製したバック層塗布液を、支持体上に乾燥膜厚が 3.5  $\mu$ m になるように押し出しコーターにて塗布乾燥を行った。乾燥温度は 100℃、露点温度 10℃ の乾燥風を用いて 5 分間かけて乾燥した。

### 【0380】

#### 3. 画像形成層、表面保護層

##### 1) ハロゲン化銀乳剤の調製

##### 《ハロゲン化銀乳剤 1 の調製》

蒸留水 1420 ml に 1 質量% ヨウ化カリウム溶液 4.3 ml を加え、さらに 0.5 mol/L 濃度の硫酸を 3.5 ml、フタル化ゼラチン 36.7 g を添加した液をステンレス製反応器中で攪拌しながら、42℃ に液温を保ち、硝酸銀 22.22 g に蒸留水を加え 195.6 ml に希釈した溶液 A とヨウ化カリウム 21.8 g を蒸留水にて容量 218 ml に希釈した溶液 B を一定流量で 9 分間かけて全量添加した。その後、3.5 質量% の過酸化水素水溶液を 10 ml 添加し、さらにベンゾイミダゾールの 10 質量% 水溶液を 10.8 ml 添加した。

### 【0381】

さらに、硝酸銀 51.86 g に蒸留水を加えて 317.5 ml に希釈した溶液 C とヨウ化カリウム 60 g を蒸留水にて容量 600 ml に希釈した溶液 D を、溶

液Cは一定流量で120分間かけて全量添加し、溶液DはpAgを8.1に維持しながらコントロールドダブルジェット法で添加した。銀1モル当たり $1 \times 10^{-4}$ モルになるよう六塩化イリジウム(III)酸カリウム塩を溶液Cおよび溶液Dを添加しはじめてから10分後に全量添加した。また、溶液Cの添加終了の5秒後に六シアン化鉄(II)カリウム水溶液を銀1モル当たり $3 \times 10^{-4}$ モル全量添加した。0.5mol/L濃度の硫酸を用いてpHを3.8に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1mol/L濃度の水酸化ナトリウムを用いてpH5.9に調整し、pAg8.0のハロゲン化銀分散物を作成した。

#### 【0382】

上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら38℃に維持して、0.34質量%の1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を5ml加え、47℃に昇温した。昇温の20分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀1モルに対して $7.6 \times 10^{-5}$ モル加え、さらに5分後にテルル増感剤Cをメタノール溶液で銀1モル当たり $2.9 \times 10^{-4}$ モル加えて91分間熟成した。N,N'-ジヒドロキシー-N''-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加え、さらに4分後に、5-メチルー2-メルカプトベンゾイミダゾールをメタノール溶液で銀1モル当たり $4.8 \times 10^{-3}$ モル及び1-フェニルー2-ヘプチルー5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールをメタノール溶液で銀1モルに対して $5.4 \times 10^{-3}$ モル添加して、ハロゲン化銀乳剤1を作製した。

#### 【0383】

調製されたハロゲン化銀乳剤1中の粒子は、平均球相当径 $0.040 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数18%の純ヨウ化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。

#### 【0384】

次いで、「1電子酸化されて生成する1電子酸化体が1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物」として化合物2と20と26をそれぞれハロゲン化銀1モル当たり $2 \times 10^{-3}$ モルになる量を添加した。

#### 【0385】

さらに、吸着基と還元基を有する化合物として、化合物(19)、(49)および(71)を表2および表3に示すようにそれぞれハロゲン化銀1モル当たり $8 \times 10^{-3}$ モルになる量を添加した。

#### 【0386】

##### 《感光性ハロゲン化銀乳剤2の調製》

蒸留水1421mlに1質量%臭化カリウム溶液3.1mlを加え、さらに0.5mol/L濃度の硫酸を3.5ml、フタル化ゼラチン31.7gを添加した液をステンレス製反応器中で攪拌しながら、34℃に液温を保ち、硝酸銀22.22gに蒸留水を加え95.4mlに希釈した溶液Aと臭化カリウム15.3gとヨウ化カリウム0.8gを蒸留水にて容量97.4mlに希釈した溶液Bを一定流量で45秒間かけて全量添加した。その後、3.5質量%の過酸化水素水溶液を10ml添加し、さらにベンゾイミダゾールの10質量%水溶液を10.8ml添加した。

#### 【0387】

さらに、硝酸銀51.86gに蒸留水を加えて317.5mlに希釈した溶液Cとヨウ化カリウム60gを蒸留水にて容量600mlに希釈した溶液Dを、溶液Cは一定流量で120分間かけて全量添加し、溶液DはpAgを6.3に維持しながらコントロールダブルジェット法で添加した。銀1モル当たり $1 \times 10^{-4}$ モルになるよう六塩化イリジウム(III)酸カリウム塩を溶液Cおよび溶液Dを添加しはじめてから10分後に全量添加した。また、溶液Cの添加終了の5秒後に六シアン化鉄(II)カリウム水溶液を銀1モル当たり $3 \times 10^{-4}$ モル全量添加した。0.5mol/L濃度の硫酸を用いてpHを3.8に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1mol/L濃度の水酸化ナトリウムを用いてpH5.9に調整し、pAg8.0のハロゲン化銀分散物を作成した。

#### 【0388】

その他の条件はハロゲン化銀乳剤1の場合と同様にして、ハロゲン化銀乳剤2を調製した。調製されたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径0.040 $\mu$ m、球相当径の変動係数10%の臭化銀層30モル%に沃化銀層70モル%が接合した粒子であった。沃化銀構造の結晶構造を持つ部分は強い直接遷移による

光吸収を有していた。

#### 【0389】

次いで、「1電子酸化されて生成する1電子酸化体が1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物」として化合物2と20と26をそれぞれハロゲン化銀1モル当たり $2 \times 10^{-3}$ モルになる量を添加した。

#### 【0390】

さらに、吸着基と還元基を有する化合物として、化合物(19)、(49)および(71)を表2および表3に示すようにそれぞれハロゲン化銀1モル当たり $8 \times 10^{-3}$ モルになる量を添加した。

#### 【0391】

#### 《感光性ハロゲン化銀乳剤3の調製》

感光性ハロゲン化銀乳剤2の調製において、ハロゲン化銀分散物の調製時に添加する沃化カリウムと臭化カリウムの量を変更し、さらにサイズ調整のために粒子成長時の温度を制御する以外は、感光性ハロゲン化銀乳剤2の調製と同様にし、ハロゲン化銀中の沃化銀含有率が3.5mol%の組成を有するハロゲン化銀乳剤3を調製した。

#### 【0392】

ハロゲン化銀の粒子サイズは粒子形成時の温度を変化させることによって平均球相当径 $0.040 \mu\text{m}$ のものを作成した。

#### 【0393】

次いで、「1電子酸化されて生成する1電子酸化体が1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物」として化合物2と20と26をそれぞれハロゲン化銀1モル当たり $2 \times 10^{-3}$ モルになる量を添加した。

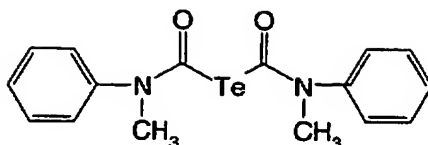
#### 【0394】

さらに、吸着基と還元基を有する化合物として、化合物(19)、(49)および(71)を表2および表3に示すようにそれぞれハロゲン化銀1モル当たり $8 \times 10^{-3}$ モルになる量を添加した。

#### 【0395】

## 【化 3 4】

## テルル増感剤 C



## 【0396】

## 2) 粉末有機銀塩の調製

## ≪粉末有機銀塩 A1～D1 の調製≫

4720 ml の純水に下記表 1 に記載の比率で、ベヘン酸、アラキジン酸、ステアリン酸を、トータル 0.7552 モル添加し、80℃で溶解した後、1.5 N の水酸化ナトリウム水溶液 540.2 ml を添加し、濃硝酸 6.9 ml を加えた後、55℃に冷却して有機酸ナトリウム溶液を得た。上記の有機酸ナトリウム溶液の温度を 55℃に保ったまま、上記ハロゲン化銀乳剤 1 を 45.3 g と純水 450 ml を添加し、IKA JAPAN 社製ホモジナイザー (ULTRA-TURRAXT-25) により 13200rpm (機械振動周波数として 21.1 KHz) にて 5 分間攪拌した。次に、1 mol/L の硝酸銀溶液 702.6 ml を 2 分間かけて添加し、10 分間攪拌し、有機銀塩分散物 A1～D1 を得た。その後、得られた有機銀塩分散物を水洗容器に移し、脱イオン水を加えて攪拌後、静置させて有機銀塩分散物を浮上分離させ、下方の水溶性塩類を除去した。その後、排水の電導度が  $2 \mu\text{S}/\text{cm}$  になるまで脱イオン水による水洗、排水を繰り返し、遠心脱水を実施した後、40℃にて重量減がなくなるまで酸素分圧 10 容量%の温風で循環乾燥機にて乾燥を行い、粉末有機銀塩 A1～D1 を得た。

## 【0397】

【表 1】

有機銀塩	べヘン酸 (モル%)	アラキジン酸 (モル%)	ステアリン酸 (モル%)
A	25	55	20
B	54	29	17
C	60	28	12
D	90	10	0

## 【0398】

## 《粉末有機銀塩 A 2 ～ D 2 の調製》

粉末有機銀塩 A 1 ～ D 1 の調製において、ハロゲン化銀乳剤 1 の代わりにハロゲン化銀乳剤 2 を用いて粉末有機銀塩 A 2 ～ D 2 を調製した。

## 【0399】

## 《粉末有機銀塩 A 3 ～ D 3 の調製》

粉末有機銀塩 A 1 ～ D 1 の調製において、ハロゲン化銀乳剤 1 の代わりにハロゲン化銀乳剤 3 を用いて粉末有機銀塩 A 3 ～ D 3 を調製した。

## 【0400】

## 3) 感光性乳剤を含む有機銀塩分散液の調製

ポリビニルブチラル粉末 (Monsant 社 Butvar B-79 : Tg=67°C) 14.57 g をメチルエチルケトン (MEK) 1457 g に溶解し、VMA-GETZ MANN 社製ディゾルバー-DISPERMAT CA-40M 型にて攪拌しながら上記の粉末有機銀塩 500 g を徐々に添加して十分に混合しスラリー状とした。上記スラリーをエスエムテ社製 GM-2 型圧力式ホモジナイザーで、2 バス分散することにより感光性乳剤を含む有機銀塩分散液を調製した。この際、1 バス時の処理圧は 280 kg/cm<sup>2</sup> であり、2 バス時の処理圧は 560 kg/cm<sup>2</sup> とした。

## 【0401】

## 4) 画像形成層塗布液の調製

《画像形成層塗布液 1、3、5、7、9、11、13、15、17、19、21、23、25～36 の調製》

上記感光性乳剤分散液 (50 g) に MEK 15.1 g を加え、ディゾルバー型

ホモジナイザーで1000rpmにて攪拌しながら21℃に保温し、N,N-ジメチルアセトアミド2分子/臭酸1分子/臭素1分子の会合体の10質量%メタノール溶液390 $\mu$ lを加え、1時間攪拌した。さらに臭化カルシウムの10質量%メタノール溶液494 $\mu$ lを添加して20分間攪拌した。続いて15.9質量%のジベンゾー18-クラウン-6と4.9質量%の酢酸カリウムを含むメタノール溶液167mgを添加して10分間攪拌した後、18.3質量%の2-クロロ安息香酸、34.2質量%のサリチル酸-p-トルエンスルホネートおよび4.5質量%の5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾールのMEK溶液2.6gを添加して1時間攪拌した。

#### 【0402】

その後、温度を13℃まで降温してさらに30分間攪拌した。13℃に保温したまま、ポリビニルブチラール(Monsant社 Butvar B-79) 13.31gを添加して30分間攪拌した後、9.4質量%のテトラクロロフタル酸溶液1.08gを添加して15分間攪拌した。攪拌を続けながら、20質量%の還元剤1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-2-メチルプロパンを10.0g、1.1質量%の4-メチルフタル酸を添加し、10質量%のDesmodur N3300(モーベイ社 脂肪族イソシアネート) 1.5gを続けて添加し、さらに7.4質量%のトリブロモメチル-2-アザフェニルスルホンと7.2質量%フタラジンのMEK溶液4.27gを添加することにより感光層塗布液1、3、5、7、9、11、13、15、17、19、21、23、25~36を得た。

#### 【0403】

《画像形成層塗布液2、4、6、8、10、12、14、16、18、20、22、24の調製》

上記画像形成層塗布液において、バインダーとしてポリビニルブチラール粉末(Tg=67℃)に変えて、SBR(-St(75)-Bu(24)-AA(1))-Tg29℃)を使用して、画像形成層塗布液2、4、6、8、10、12、14、16、18、20、22、24を調製した。

#### 【0404】



## 5) 表面保護層塗布液の調製

MEK 865 g を攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート (Eastman Chemical 社、CAB 171-15) 96 g、ポリメチルメタクリル酸 (ローム&ハース社、パラロイド A-21) 4.5 g、1,3-ジ(ビニルスルフォニル)-2-プロパノール 1.5 g、ベンゾトリアゾール 1.0 g、フッ素系活性剤 (旭硝子社、サーフロン KH40) 1.0 g を添加し溶解した後、13.6 質量%のセルロースアセテートブチレート (Eastman Chemical 社、CAB 171-15) と 9 質量%の炭酸カルシウム (Speciality Minerals 社、Super-Pflex 200) を MEK にディゾルバー型ホモジナイザーにて 8000 rpm で 30 分間分散したもの 30 g を添加して攪拌し、表面保護層塗布液を調製した。

## 【0405】

## 6) 塗布

前記画像形成層塗布液 1~36 と表面保護層塗布液を押し出しコーターで、バック面を塗布した支持体上に同時重層塗布することにより、熱現像感光材料 1~36 を作製した。塗布は、感光層は塗布銀量  $1.9 \text{ g/m}^2$ 、表面保護層は乾燥膜厚で  $2.5 \mu\text{m}$  になるようにして行った。その後、乾燥温度  $75^\circ\text{C}$ 、露点温度  $10^\circ\text{C}$  の乾燥風を用いて、10 分間乾燥した。

## 【0406】

## 4. 露光及び現像処理

得られた熱現像感光材料 1~36 は以下の様にして露光処理を行った。

半導体レーザー光源に日亜化学工業の NLHV3000E 半導体レーザーを実装し、レーザー光の光量を 0 及び  $1 \text{ mW/mm}^2 \sim 1000 \text{ mW/mm}^2$  の間で変化させて感材の露光を行った。レーザー光の発光波長は  $405 \text{ nm}$  であった。

## 【0407】

その後、ヒートドラムを有する自動現像機を用いて各試料の表面保護層とドラム表面が接触するようにして、 $124^\circ\text{C}$  で 15 秒熱現像した。その際、露光及び現像した部屋は  $23^\circ\text{C}$ 、50% RH であった。

## 【0408】

## 5. 性能の評価

得られた画像を濃度計にて濃度測定し、露光量の対数に対する濃度の特性曲線を作成した。

評価した項目は下記の通りである。

- 1) かぶり：未露光の部分の光学濃度をかぶりとした、
- 2) 感度：かぶり+濃度 1. 0 の光学濃度が得られる露光量の逆数を感度とし、熱現像感光材料 1 の感度を 1 0 0 とし相対値で表した。数値は大きいほど感度が高いことを示す。

【0 4 0 9】

### 3) 暗熱画像保存性

短期間で画像の暗熱画像保存性を調べるための強制条件として、熱現像処理が終了した試料 1 ~ 3 6 を 6 0 °C で相対湿度 5 0 % の暗所に 7 2 時間保管した。暗熱画像保存性が劣る熱現像感光材料は未露光部のかぶりが増大した。初期のかぶりに対してのかぶりの増大量 ( $\Delta D_{min}$ ) で暗熱画像保存性を表した。

【0 4 1 0】

得られた結果を表 2 および表 3 に示した。

【0 4 1 1】

【表 2】

熱現像 感光材料	感光性ハロゲン化銀乳剤		ハロゲン化銀への 吸着基と還元基を 有する化合物	脂肪酸銀塩		バインダー (Tg)	感度	カブリ	暗熱画像 保存性 ( $\Delta D_{min}$ )	備考
		活化銀含量 (モル%)			(ハ・ヘン酸銀塩)					
1	1	100	なし	A	(25モル%)	PVB(67°C)	100	0.24	0.10	比較例
2	1	100	なし	A	(25モル%)	SBR(29°C)	105	0.30	0.14	比較例
3	1	100	なし	B	(54モル%)	PVB(67°C)	95	0.18	0.03	比較例
4	1	100	なし	B	(54モル%)	SBR(29°C)	100	0.28	0.10	比較例
5	1	100	なし	C	(60モル%)	PVB(67°C)	90	0.18	0.02	比較例
6	1	100	なし	C	(60モル%)	SBR(29°C)	95	0.26	0.09	比較例
7	1	100	なし	D	(90モル%)	PVB(67°C)	65	0.18	0.02	比較例
8	1	100	なし	D	(90モル%)	SBR(29°C)	70	0.24	0.09	比較例
9	1	100	(19)(71)	A	(25モル%)	PVB(67°C)	230	0.30	0.10	比較例
10	1	100	(19)(71)	A	(25モル%)	SBR(29°C)	235	0.35	0.14	比較例
11	1	100	(19)(71)	B	(54モル%)	PVB(67°C)	190	0.19	0.03	本発明
12	1	100	(19)(71)	B	(54モル%)	SBR(29°C)	195	0.33	0.10	比較例
13	1	100	(19)(71)	C	(60モル%)	PVB(67°C)	170	0.19	0.02	本発明
14	1	100	(19)(71)	C	(60モル%)	SBR(29°C)	175	0.31	0.09	比較例
15	1	100	(19)(71)	D	(90モル%)	PVB(67°C)	110	0.19	0.02	比較例
16	1	100	(19)(71)	D	(90モル%)	SBR(29°C)	115	0.29	0.09	比較例
17	1	100	(19)(49)(71)	A	(25モル%)	PVB(67°C)	260	0.30	0.10	比較例
18	1	100	(19)(49)(71)	A	(25モル%)	SBR(29°C)	265	0.35	0.14	比較例
19	1	100	(19)(49)(71)	B	(54モル%)	PVB(67°C)	220	0.19	0.03	本発明
20	1	100	(19)(49)(71)	B	(54モル%)	SBR(29°C)	225	0.33	0.10	比較例

【0412】

【表 3】

熱現象 感光材料	感光性ハロゲン化銀乳剤		ハロゲン化銀への 吸着基と還元基を 有する化合物	脂肪酸銀塩		バインダー (Tg)	感度	カブリ	暗熱画像 保存性 ( $\Delta D_{min}$ )	備考
		沃化銀含量 (モル%)			(ヘン酸銀塩)					
21	1	100	(19)(49)(71)	C	(60モル%)	PVB(67°C)	200	0.19	0.02	本発明
22	1	100	(19)(49)(71)	C	(60モル%)	SBR(29°C)	205	0.31	0.09	比較例
23	1	100	(19)(49)(71)	D	(90モル%)	PVB(67°C)	135	0.19	0.02	比較例
24	1	100	(19)(49)(71)	D	(90モル%)	SBR(29°C)	140	0.29	0.09	比較例
25	2	70	なし	A	(25モル%)	PVB(67°C)	80	0.23	0.12	比較例
26	2	70	なし	C	(60モル%)	PVB(67°C)	75	0.18	0.04	比較例
27	2	70	なし	D	(90モル%)	PVB(67°C)	50	0.18	0.04	比較例
28	2	70	(19)(49)(71)	A	(25モル%)	PVB(67°C)	220	0.30	0.12	比較例
29	2	70	(19)(49)(71)	C	(60モル%)	PVB(67°C)	180	0.19	0.04	本発明
30	2	70	(19)(49)(71)	D	(90モル%)	PVB(67°C)	115	0.19	0.04	比較例
31	3	3.5	なし	A	(25モル%)	PVB(67°C)	50	0.23	0.17	比較例
32	3	3.5	なし	C	(60モル%)	PVB(67°C)	45	0.18	0.06	比較例
33	3	3.5	なし	D	(90モル%)	PVB(67°C)	35	0.18	0.06	比較例
34	3	3.5	(19)(49)(71)	A	(25モル%)	PVB(67°C)	130	0.30	0.17	比較例
35	3	3.5	(19)(49)(71)	C	(60モル%)	PVB(67°C)	100	0.19	0.06	本発明
36	3	3.5	(19)(49)(71)	D	(90モル%)	PVB(67°C)	65	0.19	0.06	比較例

【0413】

表 2 および表 3 の結果より、本発明の熱現像感光材料は、高感度でかぶりが低く、暗熱画像保存性が良好であった。ベヘン酸銀含有率が 30 モル%以下で、吸着基と還元基を有する化合物を含有する場合には、かぶりが増加が大きい、ベヘン酸銀含有率が 30 モル%以上の場合にかぶりの増加はほとんどなく高い感度が得られた。吸着基と還元基を有する化合物を含有する熱現像感光材料において、ベヘン酸銀含有率による上記の効果は極めて予想外の結果であった。

#### 【0414】

また、バインダーの  $T_g$  が 45℃以上の場合には、吸着基と還元基を有する化合物によってかぶりの増加は少なく、高感度が得られることも極めて予想外の結果であった。

#### 【0415】

このように、本発明の効果は、ベヘン酸の含有率が 30%～80%の範囲とバインダーの  $T_g$  が 45℃以上で、吸着基と還元基をもつ化合物を用いた時に最良の効果が得られた。

#### 【0416】

さらに高沃化銀含有率のハロゲン化銀を用いた場合には、暗熱画像保存性の良好な熱現像感光材料を得られた。

#### 【0417】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、高感度で熱現像処理後の暗熱画像保存性が改良された熱現像感光材料が提供される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の課題は、高感度、低かぶりで、熱現像処理後の暗熱画像保存性が改良された熱現像感光材料を提供することである。

【解決手段】 支持体上に、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤およびバインダーを少なくとも含有する熱現像感光材料において、ハロゲン化銀への吸着基と還元基を有する化合物またはその前駆体を含有し、該非感光性有機銀塩のべヘン酸銀含有率が30モル%以上80モル%未満であり、かつ該バインダーのT<sub>g</sub>が45℃以上であることを特徴とする熱現像感光材料。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 2 9 7 8 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1 . 変 更 年 月 日

1 9 9 0 年    8 月 1 4 日

[ 変 更 理 由 ]

新 規 登 録

住    所

神 奈 川 県 南 足 柄 市 中 沼 2 1 0 番 地

氏    名

富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 会 社